

# Optische Spektroskopie in der Ultraschallfalle

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Jonas Schenk

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter/in: 1. Prof. Dr. Ulrich Panne

2. Prof. Dr. Janina Kneipp

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Oktober 2014



## Kurzzusammenfassung

Die Kopplung von akustischer Levitation mit optischer Spektroskopie ermöglicht die Untersuchung von Reaktionen und intermolekularen Wechselwirkungen unter besonderen Bedingungen. Mittels akustischer Levitation können Proben im Mikroliterbereich ohne Kontakt zu festen Oberflächen gehalten und Verunreinigungen der Probe durch Oberflächenkontaminationen ausgeschlossen werden. Durch die Verwendung verschiedener Methoden der optischen Spektroskopie wie Raman-Streuung, UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie konnten die levitierten Proben im Rahmen dieser Arbeit anhand ausgewählter Fragestellungen untersucht werden.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Ultraschallfalle nicht nur aufgrund der Wandlosigkeit, sondern auch aufgrund des Kontakts der levitierten Probe mit der Atmosphäre und der daraus resultierenden möglichen Aufkonzentrierung eines Analyten durch Verdampfen des Lösungsmittels eine interessante Möglichkeit zur Probenhandhabung im Bereich der Mikrofluidik darstellt. Unter Verwendung des realisierten Aufbaus zur Aufnahme von UV/Vis-Absorptionsspektren von levitierten Tropfen wurde anhand zweier sonochemischer Reaktionen gezeigt, dass das Ultraschallfeld zu schwach ist, um sonochemische Reaktionen im levitierten Tropfen hervorzurufen und somit das Ultraschallfeld des Levitators nur einen sehr geringen Einfluss auf die levitierte Probe ausübt. Mittels Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie wurde die durch die Tropfenverdampfung induzierte Aggregation eines Farbstoffes untersucht. Zudem wurde die relative Quantenausbeute des Farbstoffes im levitierten Tropfen bestimmt.

Der Kontakt des levitierten Tropfens mit der umgebenden Atmosphäre kann auch zur Aufnahme von Substanzen aus der Atmosphäre in den Tropfen führen. Dieser Effekt wurde anhand von levitierten ionischen Flüssigkeiten volumetrisch und schwingungsspektroskopisch bei verschiedenen Luftfeuchten untersucht und die Wechselwirkungen mit dem absorbierten Wasser detailliert charakterisiert. Die Kopplung und simultane Messung von Raman-Streuung und UV/Vis-Spektroskopie ermöglichte die Untersuchung der Bildung und Aggregation von Silber-Nanopartikeln und deren Auswirkungen auf die oberflächenverstärkte Raman-Streuung. Zudem wurde die Stabilisierung von Silber-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten und die Wechselwirkungen der Partikel mit den ionischen Flüssigkeiten untersucht.

## Abstract

Acoustic levitation in combination with optical spectroscopy allows for investigations of reactions and intermolecular interactions under specific conditions. Samples with microliter volumes can be handled without contact to solid surfaces by acoustic levitation resulting in the absence of impurities from surface contamination. Using different optical spectroscopy methods such as Raman, UV/vis, and fluorescence spectroscopy, different levitated samples were characterized in detail within this work.

The investigations show that the acoustic levitator is an interesting tool for sample handling in the field of microfluidics not only due to the wall-less fixture but also because of the interaction of the levitated sample with the surrounding atmosphere. This interaction typically leads to an increase of a solved analyte upon the evaporation of the solvent. Using the newly built setup to record UV/vis spectra of levitated droplets, the ultrasonic field inside the trap was characterized. Investigations of sonochemical reactions show a negligible influence of the ultrasonic field on the levitated sample. Absorption as well as fluorescence spectroscopy was used to study the aggregation of a dye due to an increasing concentration upon evaporation of the solvent. Furthermore, the relative quantum efficiency of the dye was determined from levitated droplet experiments.

The interaction of the levitated droplet with the surrounding atmosphere can also lead to absorption of airborne substances into the levitated sample. This effect was investigated for different levitated ionic liquids. Volumetric as well as vibrational studies were performed on levitated ionic liquids under different atmospheric humidity conditions to characterize the interaction of ionic liquids with water. Hyphenation of Raman scattering and UV/vis absorption spectroscopy enabled the investigation of the formation and aggregation of silver nanoparticles and the correlation of this information with the recorded surface-enhanced Raman spectra. In addition, the stability of silver nanoparticles in ionic liquids and the interactions of the particles with the ionic liquids were examined.

## Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all denen bedanken, die mir die Promotionsarbeit an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung ermöglicht und mich dabei unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Panne für das interessante Thema, die Bereitstellung der Arbeitsmittel und für seine freundliche und vertrauensvolle Unterstützung. Prof. Dr. Janina Kneipp möchte ich besonders für ihre Unterstützung bei der Realisierung des Raman-Aufbaus danken. Meiner Betreuerin Dr. Merwe Albrecht gilt ebenfalls mein besonderer Dank für ihre freundliche Unterstützung sowie die vielen konstruktiven Diskussionen und Ideen.

Ein weiteres Dankeschön für ihre Unterstützung rund um die Falle und die geduldige Beantwortung all meiner Fragen rund um die Röntgenkleinwinkelstreuung geht an Dr. Franziska Emmerling. Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Büronachbarn Andrea Matschulat, Arne Stindt, Alexander Kadenkin, Katrin Schulz für die schöne Arbeitsatmosphäre im Büro, insbesondere aber auch bei Charlotte Giesen und Virginia Merk für das freundschaftliche Arbeitsverhältnis sowie für die fruchtbaren Diskussionen bedanken. Bedanken möchte ich mich auch bei Anna-Maria Matiaske, Andreas Kühn, Sven Merk, Dr. Jens Riedel und Dr. Igor Gornushkin für die vielen interessanten Gespräche rund um aber auch abseits der Arbeit. Ein besonderer Dank für die schöne Zeit an der BAM geht an Stefan Merkel, Jana Lingott und Lisa Tröbs. Bedanken möchte ich mich auch bei Moritz-Caspar Schlegel, Adnan Sarfraz und Tanja Gnutzmann für die gute Zusammenarbeit rund um die Falle, den Gasstrom und BESSY. Weiterhin möchte ich mich bei den von mir betreuten Praktikanten Christian Kimmich und Felix Klein für ihr Engagement und ihr Interesse bedanken. Außerdem bin ich Juliane Schäfer und Anka Kohl für ihre große Hilfsbereitschaft dankbar. Bedanken möchte ich mich auch bei allen weiteren Kollegen der Arbeitsgruppe 1.0 für das angenehme Arbeitsklima und ihre Unterstützung.

Ein ganz besonderer Dank geht nicht zuletzt auch an meine Familie für ihre fortwährende Unterstützung.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Zielstellung.....</b>	<b>9</b>
<b>2. Grundlagen und Stand der Forschung.....</b>	<b>11</b>
2.1 Mikrofluidik .....	11
2.1.1 Tropfen-basierte Mikrofluidik .....	12
2.1.2 Prinzipien der Levitation .....	13
2.2 Methodenkopplung an akustisch levitierte Tropfen .....	18
2.2.1 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie .....	18
2.2.2 Raman-Spektroskopie .....	21
2.2.3 Infrarot-Absorptionsspektroskopie .....	25
2.2.4 Röntgenbeugung .....	26
2.2.5 Massenspektrometrie .....	27
2.2.6 Bestimmung physikalischer Parameter .....	28
2.3 Grundlagen in dieser Arbeit behandelter Themen.....	29
2.3.1 Sonochemische Reaktionen .....	29
2.3.2 Farbstoffe .....	32
2.3.3 Ionische Flüssigkeiten .....	33
2.3.4 Nanopartikel .....	35
2.3.5 Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten.....	36
<b>3. Materialien und Methoden .....</b>	<b>38</b>
3.1 Charakterisierung der Falle und der Modifikation mit Gasstrom .....	39
3.2 Volumenbestimmung .....	41
3.3 Dispensersystem .....	42
3.4 Charakterisierung der spektroskopischen Aufbauten .....	42
3.4.1 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie.....	43
3.4.2 Raman-Spektroskopie .....	58
3.4.3 Fluoreszenzspektroskopie .....	62
3.4.4 Röntgenkleinwinkelstreuung .....	63
3.5 Externe Messungen .....	63
3.5.1 Dynamische Lichtstreuung .....	63
3.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie .....	64
3.5.3 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie.....	65
3.5.4 Infrarot-Absorptionsspektroskopie .....	65
3.6 Verwendete Chemikalien .....	65
<b>4. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>67</b>
4.1 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie.....	67
4.1.1 Charakterisierung der Falle mittels Dosimetrie.....	68

4.1.2	Farbstoff-Aggregation und Quantenausbeute-Bestimmung im levitierten Tropfen .....	74
4.2	Raman-Spektroskopie.....	83
4.2.1	Ionische Flüssigkeiten .....	84
4.3	Kopplung von UV/Vis- und Raman-Spektroskopie.....	101
4.3.1	Silber-Nanopartikel .....	102
4.3.2	Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten.....	114
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>124</b>
<b>6.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>128</b>
6.1	Abkürzungsverzeichnis .....	128
6.2	Abbildungsverzeichnis .....	130
6.3	Tabellenverzeichnis .....	137
6.4	Literatur .....	139



# 1. Einleitung und Zielstellung

Die akustische Levitation zur kontaktlosen Handhabung von Proben hat sich in den letzten Jahren von reinen Grundlagenuntersuchungen hin zu einer etablierten Methode entwickelt, vor allem im Bereich homogener Kristallisationsprozesse.<sup>1-6</sup> Im Gegensatz zu Handhabungsmethoden, bei denen die Probe mit einer Oberfläche in Kontakt steht (bspw. Küvetten, Mikrokanäle, Kapillaren), bietet die akustische Levitation durch die kontaktfreie Probenhalterung einzigartige Vorteile. Den wichtigsten Vorteil stellt die Vermeidung von Oberflächenkontaminationen oder Verschleppungen von vorherigen Proben dar (Memory-Effekt), welche aufgrund der geringen Volumina zu einer starken Verunreinigung der jeweiligen Probe führen würden. Obwohl die levitierte Probe nicht in Kontakt mit einer (festen) Oberfläche steht, besteht eine Grenzfläche zur umgebenden Atmosphäre. Die sich daraus ergebende Verdampfung des Tropfens ermöglicht spezielle Experimente. So kann durch die Verdampfung des Lösungsmittels die Konzentrationsänderung eines Analyten kontinuierlich *in situ* beobachtet werden. Die Verdampfung des Lösungsmittels ermöglicht zudem die Untersuchung homogener Kristallisationsprozesse ohne eine Wechselwirkung mit einer Oberfläche.<sup>1-3</sup> Der Kontakt des levitierten Tropfens mit der umgebenden Atmosphäre kann aber auch für die Untersuchung von Wechselwirkungen des levitierten Tropfens mit der Atmosphäre genutzt werden.<sup>7</sup> Gängige akustische Levitatoren schränken zudem den Raum in der Ebene des levitierten Objekts nicht ein, wodurch mehrere Beobachtungs- bzw. Analyseverfahren simultan genutzt werden können. Hierbei bieten sich spektroskopische Methoden wie bspw. die Raman-Streuung oder die Röntgen-Beugung an, welche oft in Kombination mit einer ebenfalls optischen Bestimmung des Tropfenvolumens genutzt werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Anwendung und Etablierung spektroskopischer Verfahren am levitierten Tropfen sowie die Verbesserung der Handhabung. Je nach Fragestellung werden die spezifischen Vorteile der akustischen Levitation ausgenutzt. Zu den verwendeten Methoden gehören neben der Raman-Spektroskopie auch die UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie. Während die Fluoreszenz- und insbesondere die Raman-Spektroskopie am levitierten Tropfen in vielen Veröffentlichungen bereits zur Anwendung kamen<sup>7-10</sup>, wurde die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie aufgrund der Tropfenform noch nicht eingehend in Kombination mit levitierten Tropfen genutzt. Bisherige Untersuchungen beschränken sich auf die Beobachtung der Absorption bei einer festgelegten Wellenlänge.<sup>7,11</sup> Ein Teilziel dieser Arbeit ist daher die Charakterisierung eines Aufbaus zur Aufnahme von

UV/Vis-Absorptionsspektren am levitierten Tropfen. Dabei werden auch die Einflüsse der Tropfenform und Tropfenvolumina auf die Spektrenaufnahme mit berücksichtigt.

Eine auf dem Gebiet der akustischen Levitation häufig gestellte Frage, ist die nach dem Einfluss des zur Levitation nötigen Ultraschallfeldes auf das levitierte Objekt. Dieser Frage wird in einem Teil dieser Arbeit durch die Nutzung sonochemisch ablaufender Reaktionen, welche ebenfalls mit der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht werden, nachgegangen. Anhand der quantitativen Auswertung der sonochemischen Reaktionen soll die effektive Schallleistung des Ultraschallfeldes und dessen Einfluss auf den levitierten Tropfen abgeschätzt werden.

Die Auswirkungen der Tropfenverdampfung sollen in einem weiteren Teil dieser Arbeit am Beispiel eines Fluoreszenz-Farbstoffes untersucht werden. Dabei sollen die spektralen Änderungen sowohl in den Absorptions- als auch in den Fluoreszenz-Spektren betrachtet werden. Weiterhin soll überprüft werden, ob die relative Quantenausbeute eines Fluoreszenz-Farbstoffes im levitierten Tropfen bestimmt werden kann.

Eine vergleichsweise neue und aufgrund ihrer flexiblen Eigenschaften höchst interessante Substanzklasse stellen die ionischen Flüssigkeiten dar, welche aufgrund der hohen interionischen Wechselwirkungen einen sehr niedrigen Dampfdruck besitzen, aber in Abhängigkeit ihrer Struktur zur Aufnahme von Wasser aus der Umgebung neigen.<sup>12,13</sup> In dieser Arbeit wird daher die Wasseraufnahme strukturell verschiedener ionischer Flüssigkeiten durch Variation der den Tropfen umgebenden Atmosphäre untersucht. Die Aufnahme soll sowohl volumetrisch als auch schwingungsspektroskopisch betrachtet werden. Anhand spektraler Veränderungen in den Schwingungsspektren soll zudem auf die Wechselwirkung des absorbierten Wassers mit den Ionen der ionischen Flüssigkeiten eingegangen werden.

Durch die Kopplung zweier spektroskopischer Aufbauten ist die simultane Aufnahme von Raman-Streuung und UV/Vis-Absorptionsspektroskopie von akustisch levitierten Tropfen möglich. Die simultane Raman- und UV/Vis-Absorptionsspektroskopie ist besonders im Bereich der oberflächenverstärkten Raman-Streuung von Interesse. In dieser Arbeit wird am Beispiel von Ag-Nanopartikeln die Aggregation der Partikel unter verschiedenen Bedingungen und die Auswirkungen auf die Raman-Spektren untersucht. Zusätzlich werden Ag-Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten betrachtet. Hierbei liegt das Augenmerk auf der Untersuchung der Wechselwirkungen der Nanopartikel mit der ionischen Flüssigkeit und der Stabilisierung von Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten.<sup>14</sup>

## **2. Grundlagen und Stand der Forschung**

Die Miniaturisierung bestehender Techniken stellt in vielen Bereichen, insbesondere in der (Mikro-)Elektronik und in der Chemie einen wichtigen Aspekt des technologischen Fortschritts dar. Im Bereich der Chemie beschreibt die Miniaturisierung sowohl die Verwendung kleiner Volumina als auch die Verkleinerung von Präparationen und Analysetechniken. Daraus ergeben sich sowohl ökologische als auch ökonomische Vorteile. Miniaturisierte Analysetechniken benötigen geringe Substanz- und Lösungsmittelmengen und dadurch einen verringerten zeitlichen Analyseaufwand, wodurch der Durchsatz erhöht werden kann. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Integration mehrerer Prozessschritte in einem miniaturisierten System, wodurch manuelle Schritte reduziert werden und homogenere, reproduzierbarere Analysebedingungen erreicht werden. Mit der Miniaturisierung ergeben sich aber auch neue Probleme, da mit der Volumenverringerung das Oberfläche-zu-Volumenverhältnis stark ansteigt. Dadurch müssen Effekte wie die Oberflächenspannung berücksichtigt werden, da die sich daraus ergebenden Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeiten und Oberflächen einen stärkeren Einfluss haben als bei der makroskopischen Handhabung von Flüssigkeiten. Im Folgenden werden verschiedene Methoden der Miniaturisierung für die Analytische Chemie sowie die daran gekoppelten analytischen Messtechniken vorgestellt. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der in dieser Arbeit verwendeten akustischen Levitation sowie der optischen Spektroskopie.

### **2.1 Mikrofluidik**

Das Gebiet der Mikrofluidik beschreibt verschiedene Ansätze zur Handhabung von kleinen Flüssigkeitsmengen mit Volumina im  $\mu\text{L}$ - bis  $\text{fL}$ -Bereich. Weitverbreitet ist die Handhabung von Tropfen oder Flüssigkeiten in Kanälen oder auf Oberflächen, wobei neben der Bewegung auch die Vermischung und Trennung von Flüssigkeiten realisiert wurde.<sup>15,16</sup>

Eine grundlegende Idee der Mikrofluidik ist die Miniaturisierung chemischer Reaktionen, aller damit im Zusammenhang stehenden Prozesse zur Handhabung der Flüssigkeiten, der eingesetzten Substanzmengen und nach Möglichkeit auch der Analysetechniken, welche unter der Bezeichnung „Lab-on-a-Chip“ zusammengefasst wird. Die Handhabung der Flüssigkeiten geschieht auf Oberflächen, in die Kanäle eingelassen sind oder die spezielle Eigenschaften für den Transport der Flüssigkeiten aufweisen. Diese Träger werden in der Regel mittels Soft-

Lithografie aus Polydimethylsiloxan hergestellt, seltener mittels Laser-, Elektronenstrahl- oder Photolithografie aus Glas oder Silizium.<sup>16,17</sup>

Eine frühe Technik in der Mikrofluidik stellen Fluss-Systeme dar. Mit diesen können über die Vermischung mehrerer Flüssigkeiten bspw. die Kinetiken chemischer Reaktionen untersucht werden.<sup>15</sup> Zudem steht oft eine Verkürzung der Prozessierungszeiten<sup>16</sup>, die Durchführung anderweitig exothermer Reaktionen oder der verringerte Bedarf an Substanzen im Vordergrund.<sup>15</sup> Neben der Untersuchung strömender Lösungen in Fluss-Systemen können auch einzelne Tropfen in Tropfen-basierten Mikrofluidik-Systemen untersucht werden.

### **2.1.1 Tropfen-basierte Mikrofluidik**

Tropfen-basierte Mikrofluidik-Systeme können in serielle und parallele Systeme unterteilt werden.<sup>18</sup> Serielle Tropfensysteme werden durch die Verwendung einer weiteren, mit dem Lösungsmittel des Analyten nicht mischbaren Flüssigkeit als Trägerphase ermöglicht. Die zu untersuchende Lösung liegt somit in Form emulgierter Tropfen in einer Trägerphase vor. Im Fall wässriger Analysen besteht die Trägerphase üblicherweise aus Hexadecan, Mineralölen oder fluorierten Ölen, welche je nach Analyt mit unterschiedlichen Zusätzen versetzt sind, um die Grenzflächenenergie zwischen den Flüssigkeiten zu verringern.<sup>15,19,20</sup> Die Tropfenvolumina liegen bei der Tropfen-basierten Mikrofluidik im Bereich von fL– $\mu$ L, wobei die Tropfen maximal im kHz-Bereich erzeugt werden können.<sup>21</sup> Ein Vorteil der tropfen-basierten Mikrofluidik ist, dass die Tropfen in den Kanälen nicht nur erzeugt, sondern anhand ihrer Eigenschaften, der Eigenschaften der Trägerflüssigkeit oder speziellen Kanalanordnungen sortiert, vereinigt, geteilt oder anderweitig manipuliert werden können.<sup>15</sup> Der Tropfen wird durch Kanäle von einem Punkt der Manipulation zum nächsten geleitet, wodurch eine große Zahl an Tropfen untersucht werden kann.

Zur individuellen parallelen Handhabung einzelner Tropfen eignen sich Systeme, welche auf Elektrobenetzung<sup>18</sup> oder Oberflächenakustik (engl. *surface acoustic wave*) basieren.<sup>22</sup> Bei diesen werden die Tropfen auf einer Oberfläche durch Elektrobenetzung oder oberflächenakustisch induzierte Strömungen in den Tropfen bewegt. Dies ermöglicht neben der Bewegung auch die Vereinigung mehrerer Tropfen. Da sich die Tropfen auf einer Oberfläche befinden, stehen sie in Kontakt mit der Atmosphäre, wodurch die Tropfenverdampfung berücksichtigt werden muss. Ein Ansatz die Verdampfung zu unterdrücken besteht darin, den Tropfen mit einer nichtflüchtigen und mit dem Tropfen nicht mischbaren Flüssigkeit zu überschichten oder eine Deckplatte zu verwenden.<sup>18,23</sup>

Allen mikrofluidischen Systemen gemein sind mögliche Kontaminationen der Gefäßwandungen, aber auch die Tatsache, dass viele Analysemethoden große Geräte verlangen (bspw. die Massenspektrometrie) und daher zwar der Chip klein ist, aber nicht die nachgeschaltete Analytik. Dadurch wird die Mobilität mikrofluidischer Systeme in Kombination mit bestimmten Analysemethoden eingeschränkt, nicht aber die der mikrofluidischen Systeme selbst. Die Kontaminationen können durch die Nutzung einer wandlosen Methode der Probenhalterung, wie der akustischen Levitation, ausgeschlossen werden. Diese Technik wird im folgenden Kapitel erörtert.

### **2.1.2 Prinzipien der Levitation**

Im Gegensatz zu den Oberflächen- oder Fluss-basierten Systemen können Tropfen auch wandfrei mittels Levitation gehandhabt werden. Als Levitation wird das freie Schweben eines Körpers im Raum bezeichnet ohne dass ein direkter Kontakt des levitierten Objekts zum Boden oder zu anderen festen Objekten besteht. Dazu ist eine Kraft zur Kompensation der Schwerkraft notwendig. Zur Levitation von Objekten gibt es verschiedene Ansätze, für die Mikrofluidik bietet sich vor allem die akustische Levitation an. Einer der größten Vorteile der akustischen Levitation ist die Tatsache, dass nahezu jedes Objekt levitiert und damit untersucht werden kann. Die Probe muss, um levitiert werden zu können, eine höhere Dichte als die umgebende Atmosphäre aufweisen<sup>24,25</sup>, alle anderen Materialeigenschaften wie bspw. Leitfähigkeit, Magnetismus, optische Dichte oder Aggregatzustand unterliegen keinen Einschränkungen. Nachteilig ist, dass die Levitation nicht im Vakuum durchgeführt werden kann. Neben der akustischen Levitation existieren weitere Ansätze zur Levitation von Objekten, zu den gängigsten Prinzipien gehören die elektrische, magnetische, optische und aerodynamische Levitation.<sup>26</sup>

Die elektrische Levitation beruht auf der Wechselwirkung eines leitenden, halbleitenden oder dielektrischen Partikels mit einem äußeren elektrischen Feld, in dem durch Anziehung bzw. Abstoßung zwischen dem levitierten Objekt und dem elektrostatischen Feld die Gravitation kompensiert wird.<sup>27</sup> Dazu müssen sowohl das levitierte Objekt als auch das angelegte Feld eine hohe Ladung aufweisen.<sup>28</sup> Das dazu nötige elektrische Feld wird von speziell arrangierten oder geformten Elektroden erzeugt.<sup>28</sup> Durch eine aktive Steuerung des elektrischen Feldes kann die Position des Objekts beeinflusst werden.<sup>28</sup> Eine frühe Form der elektrostatischen Levitation stellt der Millikanssche Tröpfchenversuch dar, bei dem teilweise elektrostatisch aufgeladene Öltröpfchen in ein elektrisches Feld eingebracht und ihrer Ladung

entsprechend abgelenkt werden.<sup>29</sup> Die elektrostatische Levitation findet Anwendung im kontrollierten Proteinkristallwachstum.<sup>30</sup> Im Gegensatz zur elektrostatischen Levitation wird bei der elektrodynamischen Levitation der geladene Partikel durch die Kombination von Gleich- und Wechselstromfeldern in der Schwebe gehalten, wobei das Wechselstromfeld vor allem der Positionsstabilisierung des levitierten Objektes dient.<sup>27</sup> Die minimale Partikelgröße der elektrodynamisch levitierten Partikel liegt im sub- $\mu\text{m}$  Bereich, die maximale Partikelgröße bei ca.  $200\ \mu\text{m}$ .<sup>27,31</sup> Die elektrodynamische Levitation wird vor allem in der Erforschung atmosphärischer Aerosole<sup>32</sup>, aber auch im Bereich der Materialforschung eingesetzt.<sup>33,34</sup>

Bei der magnetischen Levitation ergibt sich die Kraft zum Ausgleich der Gravitation aus der Wechselwirkung des Objekts mit einem äußeren Magnetfeld. Die Wechselwirkung hängt von den Materialeigenschaften des zu levitierenden Objektes ab. Bei diamagnetischen Materialien sorgt der von einem äußeren Magnetfeld induzierte magnetische Dipol dafür, dass sich das Objekt zur niedrigsten Feldstärke bewegt. Mit hinreichend starken Magnetfeldern ( $>10\ \text{T}$ ) können makroskopische Objekte levitiert werden, wie u.a. am Beispiel eines Frosches gezeigt.<sup>35</sup> Ferromagnetische Objekte haben in magnetischen Feldern dagegen die Eigenschaft, zum Ort höchster Feldstärke zu streben. Wird ein magnetisches Feld über einem ferromagnetischen Objekt erzeugt, so kann das Objekt angehoben werden. Da sich die höchste magnetische Feldstärke im Magneten befindet, muss eine Rückkopplungsschaltung installiert werden, welche das Magnetfeld ab einer bestimmten Höhe ausschaltet.<sup>27</sup>

Eine weitere Methode zur kontaktfreien Halterung stellt die optische Levitation dar.<sup>36</sup> Dabei können Partikel in einem transparenten, umgebenden Medium mittels Laserlicht an einer Position gehalten werden.<sup>27</sup> Das Laserlicht bewirkt dabei zwei Effekte, zum einen die durch den Strahlungsdruck hervorgerufene Streukraft (engl. *scattering force*), welche in Richtung des Laserstrahls wirkt und proportional zur Laserintensität ist und zum anderen eine Gradientenkraft senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lasers. Die Gradientenkraft wirkt dabei in Richtung des Intensitätsgradienten, wenn der Brechungsindex des Partikels größer ist als der des umgebenden Mediums. Die Stabilität des levitierten Partikels wird durch ein Gleichgewicht der axialen Streukraft und der senkrechten Gradientenkraft erreicht.<sup>37</sup> Bei starker Fokussierung des Laserstrahls überwiegt die Gradientenkraft, so dass ein Partikel im Fokus gefangen ist<sup>37,38</sup>, andernfalls wird der Partikel entlang des Strahls bewegt. Die Technik wird auch als optische Pinzette (engl. *optical tweezer*) bezeichnet. Alternativ können Partikel auch im Querschnitt zweier sich kreuzender Laser gehalten werden.<sup>39</sup> Die bei der optischen

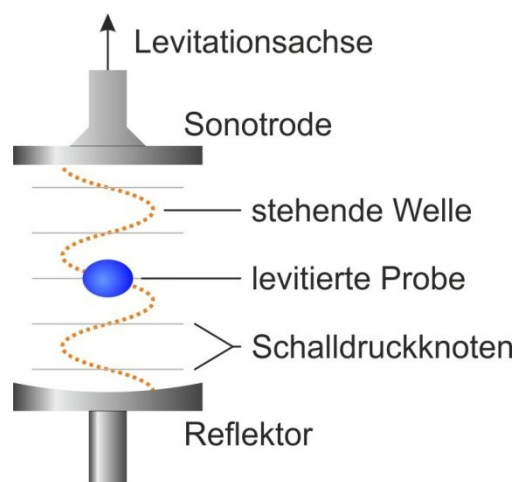
Levitation erzeugten Kräfte sind im Vergleich zu anderen Levitationsmethoden sehr klein ( $0.1\text{--}1\text{ nN}$ ).<sup>27</sup> Daraus folgt, dass die Größen der zu levitierenden Objekte je nach Laserfokussierung im Bereich von  $1\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$  liegen.<sup>32</sup> Die optische Levitation wird daher beispielsweise zur Zellsortierung, zur dreidimensionalen zellulären und intrazellulären Mikromanipulation, aber auch in der Aerosolforschung eingesetzt.<sup>28,32,40</sup>

Bei der aerodynamischen Levitation gibt es verschiedene Formen, allen gemein ist die Verwendung eines Gas- oder Flüssigkeitsstromes, um die Levitation eines Objektes zu ermöglichen. Im einfachsten Fall ist der Strom entgegen der Gravitation gerichtet. Die vertikale Position des levitierten, sphärischen Objektes wird durch die Divergenz des Stroms bestimmt, welche mit der Höhe zunimmt. Gleichzeitig nimmt die Kraft nach oben ab, so dass diese in einer bestimmten Höhe mit der Gravitation im Gleichgewicht steht.<sup>26,28</sup> Um laterale Stabilität des levitierten Objektes zu erreichen, wird der Strom um wenige Grad verkippt. Dies hat zur Folge, dass der Strom das levitierte Objekt seitlich versetzt trifft, wodurch der Strom mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten am Objekt vorbeiströmt. Durch die einseitig höhere Strömungsgeschwindigkeit wirkt die Bernoulli-Kraft der seitlichen Auslenkung des levitierten Objektes entgegen.<sup>26</sup> Zusätzlich wird durch den Strom eine Rotation des levitierten Objektes induziert, welche der seitlichen Auslenkung des levitierten Objektes zusätzlich entgegenwirkt. Diese Methode der Levitation findet als Probenhalterung bei Schmelz-Untersuchungen an hochschmelzenden Materialien Anwendung.<sup>41,42</sup> Eine ähnliche Methode ist die Erzeugung eines Luftkissens, auf dem ein Objekt levitiert werden kann.<sup>27</sup> Dabei wird Druckluft aufwärts durch regelmäßig angebrachte Öffnungen einer Oberfläche geblasen. Der so erzeugte Strom führt zu einer Abstoßung des darüber liegenden, levitierten Objektes.<sup>27</sup> Da bei der Levitation mittels Luftkissen außer der Kraft ( $0.1\text{--}10\text{ N}$ )<sup>27</sup> zur Aufhebung der Gravitation keine weiteren Kräfte wirken, ist die Stabilität des levitierten Objektes in horizontaler Richtung nicht gegeben. Beiden aerodynamischen Levitationsmethoden gemein ist ihr Vorteil, nicht in der Größe des levitierten Objektes beschränkt zu sein. Typische Objektgrößen liegen im mm-Bereich.<sup>43,44</sup>

Die akustische Levitation lässt sich in zwei verschiedene Methoden unterteilen, einerseits die Nahfeldlevitation und andererseits die Stehwellenlevitation. Beiden gemein ist die zur Levitation notwendige (Ultraschall-)Schwingung. Zur Schwingungserzeugung dient jeweils die Sonotrode, ein über Piezo-Kristalle zur Schwingung angeregtes Bauteil, welches die Schwingung auf die Umgebung überträgt. Bei der Nahfeldlevitation wirkt das levitierte Objekt selbst als Reflektor, weshalb hier die der Sonotrode zugewandte Seite des levitierten

Objektes planar sein muss.<sup>27</sup> Da die Levitationskraft direkt über der Sonotrode am höchsten ist, sind die erreichbaren Höhen gering und hängen nur von der Intensität der Schallquelle ab, die Masse des levitierten Objekts ist dabei nicht beschränkt.<sup>27</sup>

Bei der Stehwellenlevitation liegen die üblichen Frequenzen im Ultraschallbereich von 20–100 kHz, d.h. im Frequenzbereich oberhalb des menschlichen Hörvermögens (0.02–20 kHz). Zur Ausbildung einer stehenden Welle wird ein Reflektor benötigt. Dieser ist typischerweise konkav geformt und befindet sich in einem Abstand, der einem ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge entspricht.<sup>6</sup> In den Schalldruckknoten der stehenden Welle können unter atmosphärischen Bedingungen Objekte mit einer maximalen Ausdehnung der halben Wellenlänge kontaktfrei gehalten werden (Abbildung 2-1).<sup>6</sup> Die Schallpegel liegen bei ca. 160 dB.<sup>6</sup> Das Volumen eines akustisch levitierten Tropfens liegt üblicherweise im  $\mu\text{L}$ -Bereich. Durch den Bernoulli-Effekt und durch die konkave Form des Reflektors wird das levitierte Objekt in radialer Richtung stabilisiert.<sup>27</sup> Die radialen Kräfte betragen dabei 20–30 % der axialen Kräfte (max. 10 mN).<sup>6,27,45</sup>



**Abbildung 2-1:** Schematische Darstellung der Ultraschallfalle. In den Schalldruckknoten können Objekte levitiert werden.

Geräte zur akustischen Levitation (akustische Levitatoren bzw. Ultraschallfallen) sind bereits mit verschiedenen Frequenzen kommerziell verfügbar. Die Levitation ermöglicht eine wandlose Probenhalterung, wodurch Kontaminationen über eine Gefäßwand ausgeschlossen werden können. Das levitierte Objekt steht mit der Atmosphäre in Kontakt, was je nach Probe mit berücksichtigt werden muss. Wie bei den oberflächenbasierten mikrofluidischen Systemen ist auch die Manipulation akustisch, aber auch anderweitig, levitierter Objekte möglich. Dazu zählen die Vereinigung levitierter Tropfen und die externe Zugabe von



Flüssigkeiten bzw. Lösungen mittels Dispenser.<sup>46,47</sup> Eine Vermischung ist durch die Konvektionen des akustisch levitierten Tropfens gegeben.<sup>48</sup> Daneben existieren eine Vielzahl weiterer Manipulationsmöglichkeiten der akustisch levitierten Probe, wie bspw. über das Ultraschallfeld, über die umgebende Atmosphäre oder durch Laserbestrahlung.<sup>49-51</sup>

Die akustische Levitation ist im Gegensatz zur magnetischen und elektrostatischen Levitation nicht auf Materialien mit speziellen Eigenschaften (leitend, dielektrisch, magnetisch) beschränkt.<sup>52</sup> Weiterhin können im Vergleich zur optischen Levitation größere Partikel (maximaler Durchmesser:  $< 2/3 \lambda_{\text{Levigator}}$ , 58 kHz: 3.9 mm)<sup>6</sup> levitiert werden, die zudem nicht transparent und in einem transparenten Medium sein müssen.<sup>52</sup> Im Gegensatz zur aerodynamischen Levitation bedarf es keiner externen Druckluft-Quelle, zudem ist die laterale Stabilität der levitierten Objekte höher.<sup>52</sup> Zusätzlich bietet die akustische Levitation eine stabile Probenposition, einen leichten Zugriff auf die Probe, einen weiten Probevolumen-Bereich und niedrige Unterhaltskosten.<sup>11</sup> Die Notwendigkeit eines Mediums zwischen Sonotrode und Reflektor zur Schallübertragung schließt die Verwendung des akustischen Levitators im Vakuum aus. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass die Wellenlänge des akustischen Levitators von der Schallgeschwindigkeit des verwendeten Gases sowie von der Temperatur und dem Druck abhängt.

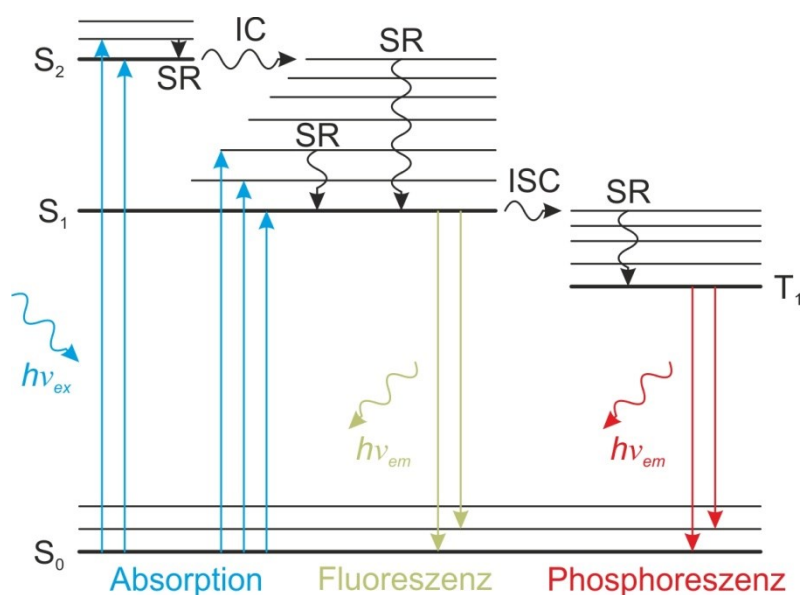
Die Anfänge der akustischen Levitation finden sich im Jahr 1866 mit der Beobachtung von schwebenden Staubpartikeln zur Veranschaulichung einer stehenden Welle in einem geschlossenen Rohr, welches von einer Seite mit einem Lautsprecher beschallt wurde.<sup>53</sup> Im Jahr 1933 wurde von Bücks und Müller erstmalig gezeigt, dass mit Hilfe von stehenden Wellen bei Frequenzen im Ultraschall Tropfen in der Schwebe gehalten werden können.<sup>54</sup> Die in der Folge erschienenen Veröffentlichungen befassten sich vor allem mit der theoretischen Beschreibung akustisch levitierter Objekte.<sup>55,56</sup> In den 70er und 80er Jahren des letzten Jahrhunderts bestand vor allem seitens der Weltraumorganisationen NASA (National Aeronautics and Space Administration) und ESA (European Space Agency) großes Interesse, um mittels akustischer Levitation im Weltall eine ortsfeste Probenposition zu gewährleisten.<sup>4,57</sup> Aus dieser Bewegung entstand ein wachsendes Interesse an der terrestrischen Nutzung der akustischen Levitation, welches aus verschiedensten Gebieten der physikalischen und analytischen Chemie, Umweltchemie und den Materialwissenschaften herrührt und in einer Vielzahl von Kopplungen der Ultraschallfalle mit unterschiedlichen Messverfahren mündete.<sup>57-63</sup>

## 2.2 Methodenkopplung an akustisch levitierte Tropfen

Die akustische Levitation in Kombination mit einer oder mehreren analytischen Methoden ist in der Literatur bereits häufig beschrieben.<sup>28</sup> Im Folgenden werden Kombinationen u.a. mit spektroskopischen, röntgenografischen sowie massenspektrometrischen Messverfahren vorgestellt. Dabei wird insbesondere auf die jeweilige Anwendung der Ultraschallfalle und ihre jeweiligen Vorteile eingegangen.

### 2.2.1 UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie

In der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie werden Wellenlängen im sichtbaren Bereich (vis, 350–780 nm), dem kürzerwelligen Ultraviolett-Bereich (UV, 190–350 nm) und dem längerwelligen Nahinfrarot-Bereich (NIR, 780–1400 nm) verwendet. Die elektronischen Prozesse, die durch Absorption von Licht in einem Molekül stattfinden können, sind in Abbildung 2-2 in einem Jablonski-Diagramm dargestellt.



**Abbildung 2-2:** Schematische Darstellung der Prozesse bei der Bestrahlung eines Moleküls mit Licht der Energie  $h\nu_{ex}$ . IC - Internal Conversion, ISC - Intersystem Crossing,  $S_x$  - Singulett-Energieniveaus, SR - Schwingungsrelaxation,  $T_1$  - erstes angeregtes Triplett-Niveau.<sup>64</sup>

Durch Absorption von Licht kann ein Elektron aus dem Singulett-Grundzustand  $S_0$  in einen höheren Singulett-Zustand angeregt werden ( $S_0 \rightarrow S_{x>0}$ , Abbildung 2-2). Die Absorption  $A$  einer Substanz kann bestimmt werden, indem man die zu untersuchende Substanz bei einer bestimmten Wellenlänge oder über einen Wellenlängenbereich mit einer Lichtquelle

bekannter Intensität  $I_0(\lambda)$  bestrahlt und die transmittierte Intensität  $I(\lambda)$  mit der eingestrahnten Intensität vergleicht. Dies kann mit Hilfe der folgenden Gleichung ausgedrückt werden:

$$A(\lambda) = -\log_{10} \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}, \quad (1)$$

$$A(\lambda) = c \, d \, \varepsilon(\lambda). \quad (2)$$

Die gemessene Absorption  $A(\lambda)$  kann mit Hilfe des Gesetzes von Lambert-Beer (Gleichung 2) mit der Konzentration  $c$  einer gelösten Substanz in Verbindung gebracht werden, sofern die durchstrahlte Weglänge  $d$  und der molare Extinktionskoeffizient  $\varepsilon(\lambda)$  bekannt sind. Andersherum ist es bei bekannter Konzentration möglich, den molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon(\lambda)$  zu bestimmen. Bei der Anwendung des Lambert-Beerschen-Gesetzes ist zu beachten, dass der lineare Zusammenhang zwischen Konzentration und Absorption seine Gültigkeit verliert, wenn die Konzentration der absorbierenden Substanz so hoch ist, dass die gelösten Moleküle aufgrund ihrer Nähe miteinander wechselwirken, wodurch sich ihre elektronischen Eigenschaften verändern können. In der Regel werden Absorptionsmessungen daher bei Konzentrationen von maximal  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  durchgeführt.<sup>65</sup> Eine weitere Randbedingung ist, dass alle Strahlen die gleiche Weglänge beim Durchstrahlen der Probe zurücklegen müssen. Neben der Absorption können noch weitere Prozesse wie Streuung, Beugung, Reflexion und Brechung stattfinden. Diese können aber durch Maßnahmen wie Filtrieren der Probelösung, Messen in Küvetten und Abblocken von Streulicht reduziert werden. So können einige kommerzielle Geräte Absorptionen von mehr als vier Absorptionseinheiten messen (bspw. Shimadzu UV-2700, jasco V-660).

Ein Molekül im angeregten Zustand kann die Energie durch verschiedene Vorgänge wieder abgeben (Abbildung 2-2). Durch innere Umwandlung (engl. *internal conversion*, IC) kann das angeregte Elektron in schwingungsangeregte Zustände niedrigerer elektronischer Zustände übergehen ( $S_2 \rightarrow S_1$ ) und durch strahlungslose Desaktivierung wie durch Stöße mit anderen Molekülen, seine Energie so weit abbauen, dass es sich im Schwingungsgrundzustand des niedrigsten elektronisch angeregten Zustands ( $S_1$ ) befindet. Die Zeiten für die innere Umwandlung liegen bei ca.  $10^{-12} \text{ s}$ .<sup>64</sup> Der Übergang vom Zustand  $S_1$  in den elektronischen Grundzustand durch Abgabe eines Photons wird Fluoreszenz genannt. Da sich bei diesem Übergang der Spin des Elektrons nicht ändert, liegen die Zeiten im Bereich von ca.  $10^{-8} \text{ s}$ .<sup>64</sup> Die Energie des abgegebenen Photons ist aufgrund der vorhergegangenen strahlungslosen Desaktivierung geringer als die des eingestrahnten Photons. Die maximale Fluoreszenz-

intensität  $I_F$  ist geringer als die Intensität der Anregungsstrahlung  $I_0$ , da nicht alle Photonen absorbiert werden, und die absorbierte Energie nicht immer durch Fluoreszenz wieder abgegeben wird. Das Verhältnis der durch Fluoreszenz emittierten Photonen und der absorbierten Photonen wird als Quantenausbeute  $\Phi_f$  bezeichnet.<sup>64</sup> Die Fluoreszenzintensität hängt weiterhin von der optischen Weglänge  $d$  sowie vom Fluorophor (Analyt) selbst ab. Sowohl dessen Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  als auch dessen Konzentration  $c$  gehen direkt proportional in die Fluoreszenzintensität  $I_F$  ein.<sup>65</sup> Daraus ergibt sich die Fluoreszenzintensität  $I_F$ :

$$I_F = \ln 10 \Phi_F I_0 \varepsilon c d. \quad (3)$$

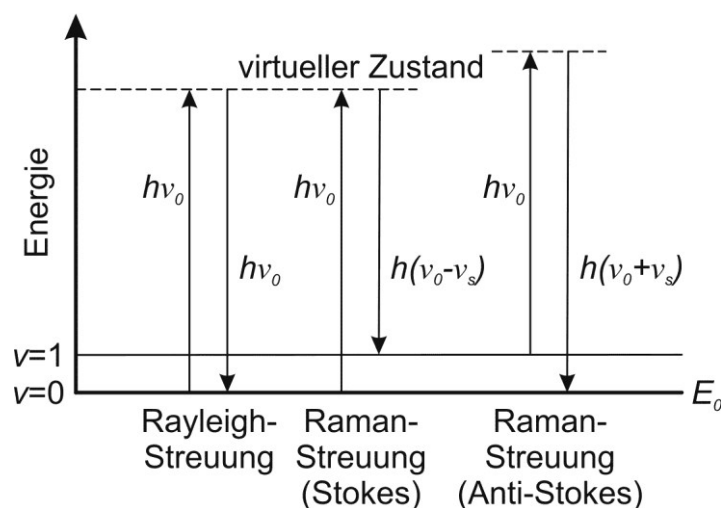
Alternativ zur Fluoreszenz kann ein angeregtes Elektron im Zustand  $S_1$  durch Intersystem Crossing (ISC) in den niedrigsten angeregten Triplett-Zustand ( $T_1$ ) übergehen (Abbildung 2-2). Der Übergang vom  $T_1$ - in den  $S_0$ -Zustand unter Abgabe eines Photons wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Der Energieunterschied zum Grundzustand ist bei der Phosphoreszenz geringer als bei der Fluoreszenz wodurch noch langwelligeres Licht emittiert wird. Der Übergang aus einem Triplett- in einen Singulett-Zustand ist spinverboten und daher deutlich langsamer als die Fluoreszenz.<sup>64</sup> Neben den strahlenden Relaxationen können angeregte Moleküle ihre Energie auch nicht-strahlend durch den Übergang aus einem schwingungsrelaxierten, elektronisch angeregten Zustand in einen schwingungsangeregten Zustand eines niedrigeren elektronischen Niveaus abgeben.<sup>64</sup>

Die Kombination der Fluoreszenz- oder Absorptionsspektroskopie mit dem akustischen Levitator als Probenhalter wurde bereits in mehreren Untersuchungen verwendet. Leiterer *et al.* konnten anhand der Fluoreszenz von Fluorescein in verschiedenen Konzentrationen zeigen, dass der in Küvetten störende Inner-Filter-Effekt durch die wandfreie Halterung kleiner Probenvolumina stark verringert wird.<sup>8</sup> Die Autoren konnten zudem den Förster-Resonanz-Energie-Transfer von CdSe-Quantenpunkt-Suspensionen ohne störende Einflüsse wie Reabsorption und Oberflächen-Adsorption der Quantenpunkte im akustisch levitierten Tropfen untersuchen, während die Konzentration der Quantenpunkte durch das verdampfende Lösungsmittel erhöht wurde. In einer Studie von Omrane *et al.* wurde u.a. mittels Laser-induzierter Fluoreszenz und Phosphoreszenz der Tropfendurchmesser, seine Temperatur und die Konzentration des Fluorophors bestimmt.<sup>66</sup> Welter *et al.* untersuchten anhand eines hängenden Tropfens als Modell für den levitierten Tropfen dessen Eignung für photometrische Messungen.<sup>11</sup> Dazu beobachteten sie die Absorption des Tropfens bei 277 nm

während der Aufnahme von  $\text{SO}_2$  aus der umgebenden Atmosphäre. In einem ähnlichen Experiment wurde die durch die Aufnahme von atmosphärischem  $\text{NH}_3$  erzeugte pH-Erhöhung des levitierten Tropfens anhand der Absorption bei 654 nm nachgewiesen.<sup>7</sup> Rohling *et al.* haben sowohl am Beispiel von Extinktionsmessungen als auch Fluoreszenzmessungen gezeigt, dass Titrationen im levitierten Tropfen anhand photometrisch aufgenommener Daten ausgewertet werden können.<sup>67</sup>

### 2.2.2 Raman-Spektroskopie

Eine Methode zur Aufnahme von Schwingungsspektren von Substanzen stellt die Raman-Spektroskopie dar.<sup>68</sup> Die Schwingungen eines Moleküls hängen maßgeblich von der Struktur und von der Umgebung des Moleküls ab, so dass die Untersuchung der Schwingungen eine wichtige Möglichkeit zur Identifizierung von Substanzen, zum Reaktionsmonitoring und zur Identifizierung von Wechselwirkungen des Moleküls mit seiner Umgebung darstellt. Die Raman-Streuung wurde 1928 von K.S. Krishnan und C.V. Raman beobachtet.<sup>69</sup> Dabei wird ein Molekül mit monochromatischem Licht bestrahlt. Das einfallende Licht kann gestreut werden, wenn das bestrahlte Molekül viel kleiner als die Wellenlänge des Lichts ist. Die Streuung kann dabei sowohl elastisch, d.h. unter Erhalt der Energie, als auch inelastisch, d.h. unter Energieübertragung erfolgen (Abbildung 2-3).



**Abbildung 2-3:** Schematische Darstellung der Prozesse Rayleigh-, Stokes-Raman-, und Anti-Stokes-Raman-Streuung.  $E_0$  beschreibt den elektronischen Grundzustand,  $v$  ist die Schwingungsquantenzahl.<sup>68</sup>

Im Fall der elastischen Streuung spricht man von Rayleigh-Streuung, bei inelastischer Streuung von Raman-Streuung. Das einfallende Photon regt das Molekül aus dem Grundzustand in einen virtuellen, angeregten Zustand an. Dieser kurzlebige Zustand kann als

Störung der Elektronenwolke des Moleküls durch das oszillierende elektrische Feld des Lichts angesehen werden.<sup>68</sup> Fällt das Molekül in einen schwingungsangeregten Zustand zurück, so weist das gestreute Licht eine um den Betrag der Schwingungsanregung niedrigere Energie und damit größere Wellenlänge auf. Hierbei handelt es sich um Stokes-Raman-gestreutes Licht. Von Anti-Stokes-Raman-gestreutem Licht spricht man, wenn das gestreute Licht eine höhere Energie und damit kleinere Wellenlänge als das Anregungslicht aufweist. Dies ist der Fall, wenn sich das Molekül bereits in einem angeregten Zustand befindet und anschließend in einen niedrigeren angeregten Zustand bzw. den Grundzustand zurückfällt. Stokes- und Anti-Stokes-gestreutes Licht sind symmetrisch um das Rayleigh-Signal verteilt, die Intensität des Anti-Stokes-gestreuten Lichts ist in der Regel aber geringer als das Stokes-gestreute Licht, da der Anti-Stokes-Streuprozess von der Besetzung des ersten schwingungsangeregten Zustandes abhängt, welche durch die Boltzmann-Verteilung gegeben ist.<sup>68</sup> Die Intensität des Raman-gestreuten Lichts ergibt sich aus der Intensität der Anregungsstrahlung  $I_0$ , dem Raman-Streuquerschnitt  $\sigma_R$  der streuenden Moleküle und der Anzahl der streuenden Moleküle pro Volumeneinheit  $D$  und der Weglänge  $dz$ , die der Laser die Probe durchdringt:

$$I_{Raman} = I_0 \sigma_R D dz. \quad (4)$$

Eine besondere Form der Raman-Spektroskopie stellt die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (engl. *surface-enhanced Raman scattering*, SERS) dar, welche auf der Verstärkung des elektromagnetischen Feldes des Anregungslichts als auch des Raman-gestreuten Lichts durch die Erzeugung von hohen lokalen elektrischen Feldern beruht. Fleischman *et al.* beobachteten 1974 erstmals den Effekt der oberflächenverstärkten Raman-Streuung an Pyridin auf elektrisch angerauten Silber-Elektroden, schrieben ihn aber einer Erhöhung der Analytkonzentration zu.<sup>70</sup> Der SERS-Effekt wurde unabhängig voneinander von Jeanmaire und Van Duyne sowie von Albrecht und Creighton postuliert.<sup>71,72</sup>

Die Oberflächenverstärkung der Raman-Streuung ist nur dann zu beobachten, wenn sich das Molekül in der Nähe einer Metallnanostruktur befindet. Als Metallnanostrukturen können sowohl suspendierte als auch oberflächenfixierte Nanopartikel, strukturierte Metalloberflächen oder Inselfilme verstanden werden.<sup>73,74</sup> Durch die plasmonischen und chemischen Eigenschaften der Metallnanostruktur werden sowohl das Anregungs- als auch das Raman-Streulicht verstärkt. Als Plasmonen werden kollektive Schwingungen der freien Oberflächenelektronen in der Metallnanostruktur bezeichnet. Sowohl die Form als auch die Größe der Metallnanostruktur beeinflussen die Resonanzfrequenz der Plasmonen

maßgeblich.<sup>75-77</sup> Als SERS-Substrate werden hauptsächlich Metallnanostrukturen eingesetzt, deren Plasmonenbande im sichtbaren Bereich liegt, hierzu gehören vor allem Silber- und Gold-Nanopartikel.<sup>74</sup>

Mit der chemischen und der elektromagnetischen Verstärkung können zwei Mechanismen zur Oberflächenverstärkung des Raman-Signals beitragen. Für die chemische Verstärkung muss das Molekül auf der Oberfläche der Metallnanostruktur chemisorbiert sein, d.h. es muss sich ein Ladungs-Transfer-Komplex zwischen Molekül und Metallnanostruktur ausbilden. Durch die Bildung dieses Ladungs-Transfer-Komplexes verschiebt sich die Wellenlänge für die Anregung des Moleküls vom UV-Bereich in den Bereich des sichtbaren Lichts, so dass die Raman-Streuung resonant angeregt werden kann, was zu einer Verstärkung des Raman-Signals führt.<sup>78</sup> Einen weiteren Anteil an der chemischen Verstärkung kann die veränderte Polarisierbarkeit durch eine Ladungsverschiebung vom Molekül zum Metall haben, was das induzierte Dipolmoment erhöhen kann.<sup>79</sup> Insgesamt sind die durch die chemische Verstärkung erreichbaren Verstärkungsfaktoren mit  $10^1$ – $10^2$  niedriger als bei der elektromagnetischen Verstärkung.

Die Verstärkung bei dem elektromagnetischen Mechanismus wird dadurch erreicht, dass das lokale Feld der Metallnanostruktur nicht nur das elektrische Feld des einfallenden Lasers verstärkt, sondern auch das Raman-Signal. Ausgehend von einer sphärischen Metallnanostruktur mit dem Radius  $r$ , welche einem elektrischen Feld  $E = h \nu_0$  ausgesetzt wird, und deren Größe  $r$  viel kleiner ist als die Wellenlänge des elektrischen Feldes, wird in der Nanostruktur die Plasmonenschwingung angeregt, sofern die Frequenz des elektrischen Feldes  $\nu_0$  mit der Frequenz der Plasmonenschwingung der Nanostruktur  $\nu_R$  in Resonanz ist. Die Resonanzfrequenz der Plasmonenschwingung ist dabei abhängig von der Größe, der Form und dem Material der Nanostruktur.<sup>80</sup> Durch die Plasmonenschwingung wird ein lokales elektrisches Feld  $E_{ind} = h \nu_R$  induziert, welches die gleiche Frequenz wie das Anregungsfeld besitzt. Wenn sich ein Molekül in diesem lokalen Feld befindet, wird nicht nur das Feld des Lasers verstärkt sondern auch das Feld des Raman-gestreuten Lichts. Aus der Abhängigkeit des elektrischen Feldes zwischen einem Objekt im Abstand  $a$  zur Kugelmitte und dem Zentrum des Feldes  $E \sim (r/a)^3$  ergibt sich auch eine starke Abhängigkeit der Raman-Intensität eines Moleküls auf einer Partikeloberfläche. Da aber sowohl Anregungs- als auch Raman-Streustrahlung vom lokalen Feld verstärkt werden, ergibt sich für die Intensität des Raman-Signals:

$$I_{SERS} = N_{SERS} I_0 |A(\nu_L)|^2 |A(\nu_{RS})|^2 \sigma_R, \quad (5)$$

wobei  $N_{SERS}$  die Anzahl der auf der Partikeloberfläche adsorbierten Moleküle,  $\sigma_R$  deren Raman-Streuquerschnitt,  $I_0$  die Intensität der Anregungsstrahlung und  $A(\nu)$  die Feldverstärkungsfaktoren darstellen. Die Intensität des SERS-Signals ist mit der Proportionalität zu  $(r/a)^{12}$  stark abstandsabhängig.<sup>78</sup> Typische Verstärkungsfaktoren liegen im Bereich von  $10^4$ – $10^6$ , können aber auch höhere Werte annehmen.<sup>81,82</sup>

Die Raman-Spektroskopie ist sehr gut zur Kopplung mit der Ultraschallfalle als Probenhalter geeignet, da sie berührungsfrei und mit einiger Entfernung zur Probe eingesetzt werden kann und im Gegensatz zur Infrarot-Absorptionsspektroskopie nicht durch starke Absorption von Wasser beeinträchtigt wird. Grundlegende Betrachtungen zur Raman-Spektroskopie an akustisch levitierten Tropfen wurden sowohl von Esen *et al.*<sup>49</sup> als auch Tuckermann *et al.*<sup>83</sup> durchgeführt. Esen *et al.*<sup>49</sup> untersuchte die Raman-Intensität in Abhängigkeit der Tropfenform während sich Tuckermann *et al.*<sup>83</sup> für die Abhängigkeit der Tropfenposition in Relation zur Position des Anregungslasers interessierten. Dabei wurde festgestellt, dass die Raman-Intensität sowohl von der Form als auch von der Position des Tropfens abhängt. Die Form des Tropfens wurde in einem Exzentrizitätsbereich (= Tropfenbreite/Tropfenhöhe) untersucht, wobei sich die Raman-Intensität verdoppelt, wenn die Exzentrizität von 1.0 auf 1.6 erhöht wird.<sup>49</sup> In Bezug auf den Einfluss der Tropfenposition auf die Raman-Intensität wurde nur ein geringer Einfluss festgestellt. Die maximale Raman-Intensität wurde beobachtet, wenn der Tropfen bezogen auf den Laserfokus nicht horizontal ausgelenkt ist. Bei vertikaler Auslenkung des Tropfens wurde an dessen Ober- und Unterseite eine ca. 10 % höhere Raman-Intensität beobachtet als im Zentrum des Tropfens.<sup>83</sup>

Neben diesen grundlegenden Arbeiten wurden mit der Raman-Spektroskopie im akustisch levitierten Tropfen auch Phasenumwandlungen und chemische Reaktionen untersucht. Auf dem Gebiet der Phasenumwandlungen wurden unter anderem die Kristallisation von Benzamid und Indomethacin sowie 1,2-Diphenylbenzen untersucht.<sup>60,84</sup> Brotton *et al.* haben das Schmelzen und die damit verbundene Abgabe von Kristallwasser aus Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und Epsomit ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) beobachtet.<sup>85</sup> Zudem wurden die thermisch induzierten Veränderungen am Beispiel von L-Cystein untersucht.<sup>86</sup> Weiterhin wurden Untersuchungen zur Kristallisation von L-Cystein bei Raumtemperatur mit Raman-Spektroskopie im levitierten Tropfen durchgeführt.<sup>7</sup> Eine Knoevenagel-Kondensation in einer ionischen Flüssigkeit als Lösungsmittel konnte im levitierten Tropfen durchgeführt und



mittels Raman-Spektroskopie beobachtet werden.<sup>9</sup> Die Dynamik des Ligandenaustausches unter oxidativer Umgebung an Häm in levitierten, roten Blutzellen wurde in einer weiteren Studie untersucht.<sup>87</sup> Einen medizinischen Hintergrund weist auch eine Studie über die Detektion von Phasenumwandlungen eines Modellwirkstoffs auf.<sup>88</sup> In dieser Studie wurde die Kinetik der Rekristallisation von Ibuprofen neben der Infrarot-Spektroskopie auch mit der Raman-Spektroskopie untersucht. Eine Arbeit von Wood *et al.* beschäftigt sich mit der Eignung der Ultraschallfalle als Probenhalter für einen portablen Raman-Aufbau, um Raman-Spektren direkt am Probenahme-Ort aufzunehmen.<sup>10</sup> Dabei beobachteten die Autoren ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu Spektren, welche bei vergleichbaren Probemengen in einer Mikro-Küvette gemessen wurden und Abschwächungen an den Küvettenoberflächen aufweisen. Qualitativ bessere Raman-Spektren durch Verringerung störender Fluoreszenz wurde im Fall von Olivenöl im Vergleich zu in Glasgefäßen aufgenommenen Spektren beobachtet.<sup>7</sup>

Die Durchführbarkeit der oberflächenverstärkten Raman-Streuung im akustisch levitierten Tropfen unter Verwendung von Ag-Nanopartikeln als SERS-Substrat wurde von Santesson *et al.*<sup>84</sup> und von Tuckermann *et al.*<sup>83</sup> an verschiedenen Testsubstanzen gezeigt. In beiden Arbeiten wurden die Lösungen zunächst extern hergestellt und anschließend im levitierten Tropfen untersucht. Leopold *et al.* konnten durch die Verwendung von Mikrodispensern in einem Experiment zunächst Ag-Nanopartikel im levitierten Tropfen synthetisieren, und anschließend einen Analyten gezielt hinzugeben.<sup>89</sup>

### 2.2.3 Infrarot-Absorptionsspektroskopie

Neben der Raman-Spektroskopie kann auch die Infrarot-Absorptionsspektroskopie verwendet werden, um Schwingungsspektren von Substanzen aufzunehmen.<sup>90</sup> Ähnlich der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie wird bei der Infrarot-Spektroskopie die Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. Der Infrarot-Bereich lässt sich in drei Bereiche untergliedern, in nahes Infrarot (NIR), mittleres Infrarot (MIR) und fernes Infrarot (FIR), dabei beziehen sich die Bezeichnungen auf die Nähe zum Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts.<sup>90</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde der MIR-Bereich ( $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) verwendet, da in diesem Bereich die Molekülschwingungen der untersuchten Substanzen angeregt werden.

Die Levitation in einer Ultraschallfalle ist nur in einer Atmosphäre möglich, welche oft Spuren von Wasserdampf und des im Infraroten stark absorbierenden Gases  $\text{CO}_2$  enthält. Neben der häufigen Verwendung von Wasser als Lösungsmittel ist dies ein weiterer Aspekt,

weshalb die Kombination der Ultraschallfalle mit der Infrarot-Absorptionsspektroskopie ungünstig erscheint. Trotz dieser Nachteile wurde diese Kombination von Cronin *et al.* eingesetzt, um IR-Absorptionsspektren von wässrigen Nitrat- und Tensidlösungen sowie von Mineralölen aufzunehmen.<sup>58</sup> Der durch das atmosphärische CO<sub>2</sub> entstehende Nachteil wurde von Mason *et al.* durch die Installation eines akustischen Levitators in einer mit Helium gefüllten Kammer, welche von einer weiteren, evakuierten Kammer umgeben ist, ausgeschaltet.<sup>91</sup> Auf diese Weise wurden von den Autoren die optischen Eigenschaften verschiedener Mikropartikel (Ruß, Vulkanasche, Sand) untersucht, mit dem Ziel, die Brechungsindizes der Mikropartikel zu bestimmen.<sup>91</sup>

#### 2.2.4 Röntgenbeugung

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (engl. *small angle X-ray scattering*, SAXS) stellt eine Methode dar, mit der Partikelgrößen, -größenverteilungen und -formen verschiedenster Nanostrukturen, u.a. von semikristallinen Materialien oder Makromolekülen, bestimmt werden können.<sup>92,93</sup> Dabei wird die Probe mit monochromatischer Röntgen-Strahlung bestrahlt und die elastisch an den Elektronenhüllen gestreute Röntgen-Strahlung mit einem Flächendetektor in Abständen von 1–3 m aufgenommen, wodurch die beobachteten Streuwinkel bei maximal ca. 10° liegen.<sup>92</sup> Die Streuung bei kleinen Winkeln beinhaltet die Information über die Größe und Form der streuenden Probe. Der Streuwinkel  $\theta$  hängt dabei sowohl von der Partikelgröße als auch vom streuenden Material ab. Der beobachtete Streuwinkel ist umso größer, je kleiner die streuende Struktur und je höher die Ordnungszahl ist. Anstelle des Streuwinkels  $\theta$  wird der Streuvektor  $q$  mit:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (6)$$

betrachtet.<sup>92</sup> Dieser ist auf die Anregungswellenlängen  $\lambda$  normiert. Die Streuintensität von nicht-aggregierten Partikeln ist nicht nur proportional zur Anzahl der Partikel, sondern auch proportional zu ihrem Volumen, dem Formfaktor, dem Streufaktor und dem Elektronendichtekontrast zwischen den Partikeln und dem Lösungsmittel, daher müssen zur Auswertung bereits Informationen über die Partikel bekannt sein. Zur Bestimmung von Größe und Form der streuenden Partikel wird die Streuintensität in Abhängigkeit von  $q$  mit einer für das jeweilige Problem optimierten Streufunktion angepasst. Für sphärische, polydisperse Partikel wird üblicherweise die Schulz-Zimm-Verteilungsfunktion verwendet.<sup>94</sup> Die mittels Röntgenkleinwinkelstreuung ermittelten Partikelgrößen, -größenverteilungen und -formen

repräsentieren die gesamte Probe, woraus folgt, dass die gewonnenen Informationen mit steigender Polydispersität und Formenvielfalt ungenauer werden.

Neben optischen Methoden stellen röntgenografische Methoden wie die Röntgenklein- und weitwinkelstreuung oder die Röntgenbeugung weitere Techniken dar, levitierte Tropfen und Feststoffe zu untersuchen. Bei der Kombination der Ultraschallfalle mit den röntgenografischen Methoden können zwei verschiedene Anwendungsbereiche unterschieden werden. Im einfacheren Fall wird die Ultraschallfalle zur Probenhalterung verwendet, um Streueffekte, wie sie bei der Verwendung von Glaskapillaren auftreten können, auszuschließen.<sup>95</sup> Dafür beispielhaft sind verschiedene Studien von Polte *et al.* zur Aufklärung der Bildungsmechanismen von Gold-Nanopartikeln mittels Röntgenkleinwinkelstreuung bei der Verwendung verschiedener Reduktionsmittel.<sup>96-98</sup> Daneben besteht auch die Möglichkeit, dass durch die kontaktlose Probenhalterung Reaktionen bzw. Prozesse ermöglicht und untersucht werden können. Ein bedeutender Prozess stellt die homogene Kristallisation dar, welche im levitierten Tropfen unter wandlosen Bedingungen abläuft. Dies hat den Vorteil, dass die aus dem levitierten Tropfen erzeugten Kristalle bei ihrer Bildung nicht durch Oberflächen beeinflusst werden. Es gibt daher bereits zahlreiche Studien in den Bereichen der Proteinkristallerzeugung oder in der Baustoffforschung, bei denen dieser Effekt ausgenutzt wird.<sup>95,99,100</sup> Die fehlende Oberfläche ermöglicht in diesem Zusammenhang auch die Untersuchung der homogenen Nukleation, wie sie am Beispiel von  $\text{CaCO}_3$ - bzw. unterkühlten  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen durchgeführt wurde.<sup>1,2</sup> Daneben konnte im akustisch levitierten Tropfen mit Hilfe der homogenen Kristallisation der polymorphen Substanz Nifedipin aus verschiedenen Lösungsmitteln erstmalig die Kristallstruktur des Polymorphs  $\beta$ -Nifedipin bestimmt werden.<sup>3</sup> Der levitierte Tropfen kann zudem als Modell für den Prozess der Sprühtrocknung herangezogen werden. Dies konnte anhand der Kristallisation von phosphathaltigen Ammonium-Molybdat-Verbindungen mit verschiedenen Metallkationen unter anderem mit Hilfe Röntgenklein- und weitwinkelmessungen gezeigt werden.<sup>101,102</sup> Weiterhin ermöglicht der levitierte Tropfen die Untersuchung der Bildung von Clathraten.<sup>103</sup> Durch die Zugabe von weiteren Gastmolekülen können diese zudem für längere Zeit unter atmosphärischen Bedingungen stabil gehalten werden.

### 2.2.5 Massenspektrometrie

Eine wichtige Methode in der chemischen Analytik ist die Massenspektrometrie (MS), welche das Masse-zu-Ladungsverhältnis einer Substanz, und bei bekannter Ladung somit die Masse,

detektiert. Die Massenspektrometrie ist sowohl zur Identifikation als auch zur Quantifizierung von Substanzen sehr gut geeignet. Die Kopplung der akustischen Levitation mit der Massenspektrometrie ist noch nicht ausführlich untersucht. Die erste Kopplung wurde von Westphall *et al.* realisiert.<sup>104</sup> Dabei wurde die Ultraschallfalle so positioniert, dass sich der levitierte Tropfen auf gleicher Höhe aber seitlich versetzt mit dem Einlass des Massenspektrometers befand. Der Tropfen wurde mit einer Corona-Entladung geladen und durch je eine Ringelektrode zu jeder Seite gegen äußere elektrische Felder abgeschirmt. Zur Erzeugung kleiner geladener Tropfen wurde der levitierte Tropfen mit einem gepulsten Stickstoff-Laser bei 337 nm bestrahlt. Die daraus gebildeten Ionen wurden mit einem Flugzeit-Massenspektrometer (engl. *time of flight*, TOF) detektiert. Untersucht wurden verschiedene Peptide im Bereich von 523–1060 g mol<sup>-1</sup>. Die eingesetzte Matrix diente gleichzeitig auch als Absorber für die UV-Strahlung. Dadurch, dass der Tropfen vor der Desorption aufgeladen wurde, konnte die Extraktion der Peptide ohne Störung des levitierten Tropfens erfolgen.

In einer weiteren Studie haben Stindt *et al.* gezeigt, dass die Bestrahlung eines levitierten Tropfens mit einem gepulsten CO<sub>2</sub>-Laser ausreichend ist, um Ionen zu erzeugen, welche dann mit einem TOF-MS detektiert wurden.<sup>51</sup> Der zugrundeliegende Ionisierungsmechanismus ist jedoch noch nicht abschließend geklärt. Beide Studien zeigen aber, dass die Kombination des akustisch levitierten Tropfens mit der Massenspektrometrie nicht nur im Bereich der analytischen Chemie lohnenswert erscheint, sondern insbesondere auch im Hinblick auf die Aufklärung von Ionisierungs- und Ablationsmechanismen für die Massenspektrometrie.

Neben den genannten Methodenkopplungen zur Analyse des levitierten Tropfens wurden auch externe MS-Untersuchungen von im levitierten Tropfen synthetisierten Substanzen durchgeführt. Dabei wurde gezeigt, dass durch die wandlose Halterung bei der Herstellung von Polystyrol reproduzierbar Polymere mit neuer, nicht-uniformer Massenverteilung entstehen.<sup>105</sup>

## 2.2.6 Bestimmung physikalischer Parameter

In vielen Experimenten sind neben den chemischen Informationen weitere Tropfenparameter von Interesse, insbesondere die Temperatur des Tropfens, welche üblicherweise mittels Infrarot-Thermografie bestimmt wird.<sup>1,47,103,106</sup> So konnten bspw. Tuckermann *et al.* über die Korrelation der Tropfentemperatur mit der Form und der Oberfläche Phasenübergänge an Octadecanol-Oberflächenschichten auf verdampfenden Wassertropfen bestimmen.<sup>47</sup>

Ein weiterer wichtiger Parameter im Umgang mit levitierten Objekten ist die umgebende Atmosphäre. Die Atmosphäre ist über die Temperatur, aber auch über den Druck und die Zusammensetzung des umgebenden Gases bestimmt. Unter Standard-Laborbedingungen ist eine gezielte Beeinflussung der Atmosphäre stark eingeschränkt. Eine Möglichkeit die Temperatur des levitierten Objektes zu erhöhen, besteht in der Verwendung eines CO<sub>2</sub>-Lasers.<sup>51,106</sup> Die von Weber *et al.* und Schlegel *et al.* vorgeschlagenen Vorrichtungen zur Erzeugung eines Gasstroms um den levitierte Objekt erlauben sowohl eine Einstellung der Temperatur als auch der Gaszusammensetzung.<sup>1,50</sup> Eine in einer Kammer installierte Ultraschallfalle, wie sie von Brotton *et al.* vorgeschlagen wird, erlaubt zusätzlich zur Einstellung von Temperatur und Gaszusammensetzung auch die Einstellung des Umgebungsdruckes und kann somit u.a. für Untersuchungen auf den Gebieten der Verbrennungschemie, Planetologie und Astrobiologie genutzt werden.<sup>85,86</sup>

Die zu beachtenden physikochemischen Randbedingungen für die Temperatur und die Gaszusammensetzung der umgebenden Atmosphäre sind hauptsächlich durch die Wellenlänge der akustischen Stehwelle und die Schallgeschwindigkeit in der Gasatmosphäre, die von der Gaszusammensetzung, dem Druck und der Temperatur abhängt, bestimmt.<sup>107</sup>

## **2.3 Grundlagen in dieser Arbeit behandelter Themen**

In diesem Kapitel werden die theoretischen Hintergründe der in dieser Arbeit behandelten Themenkomplexe vorgestellt. Dazu gehören der Einfluss des Ultraschalls auf den levitierten Tropfen, die Charakterisierung von Farbstoffen, ionische Flüssigkeiten, Au- und Ag-Nanopartikel sowie Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten.

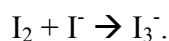
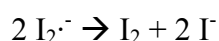
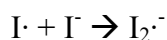
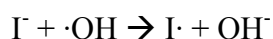
### **2.3.1 Sonochemische Reaktionen**

Ultraschall wird in der Chemie verwendet, um Substanzen zu lösen und um chemische Reaktionen zu induzieren. Durch Ultraschall (20 kHz–1 MHz) können in Flüssigkeiten Kavitäten erzeugt werden, d.h. Gasblasen in der Flüssigkeit. Diese Kavitäten kollabieren nach kurzer Zeit (wenige  $\mu$ s) wieder<sup>108</sup> und erzeugen dabei lokal sehr hohe Temperaturen (mehrere Tausend Kelvin)<sup>108,109</sup> und hohe Drücke (mehrere Hundert bar).<sup>110</sup> Diese Bedingungen ermöglichen beispielsweise die homolytische Spaltung von Wasser in H $\cdot$  und  $\cdot$ OH, aus denen weitere Spezies wie bspw. HO<sub>2</sub>, O, O<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gebildet werden können.<sup>108,110,111</sup> Bei organischen Lösungsmitteln wurden bspw. die Pyrolyse-Produkte H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> beobachtet.<sup>112</sup>

Die durch den Ultraschall gebildeten Spezies können eine Vielzahl chemischer Reaktionen induzieren, diese werden auch als Sonochemie bezeichnet.<sup>111,113</sup> Beispiele für Ultraschall-induzierte Reaktionen sind die Oxidation von Iodid zu Iod, die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  (Fricke-Reaktion), die Oxidation von Luminol oder Zersetzungsreaktionen von Farbstoffen, wie die Zersetzung von Phenolphthalein oder des Porphyrin-Derivates TPPS.<sup>114-118</sup> Diese Reaktionen können auch zur Charakterisierung der sonochemischen Effizienz von Ultraschallreaktoren eingesetzt werden.<sup>118</sup> Neben der Frequenz ist auch die Leistung des Ultraschallreaktors relevant, da diese den maximal möglichen Energieeintrag in den Tropfen bestimmt. Mit steigender Leistung des Ultraschallreaktors nimmt auch der Umsatz zu.<sup>118,119</sup>

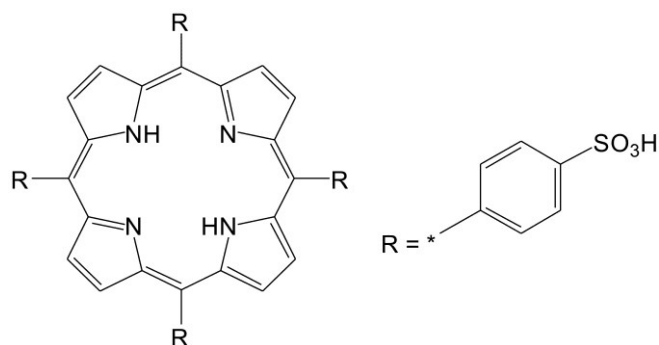
In der Ultraschallfalle wird die Probe durch ein Ultraschallfeld in der Schwebe gehalten, welches Effekte wie Kavitätenbildung und die daraus resultierenden sonochemisch induzierten Reaktionen im levitierten Tropfen hervorrufen könnte. In bisherigen Betrachtungen wurden in akustisch levitierten Tropfen hauptsächlich durch das Ultraschallfeld induzierte Strömungen beobachtet.<sup>120-122</sup> Numerische Simulationen deuten zudem darauf hin, dass im akustisch levitierten Tropfen je nach gewählten Bedingungen unterschiedliche Schalldruckgradienten vorhanden sind.<sup>123</sup> Die Modulation des Ultraschall-drucks sorgt zudem für eine erhöhte Konvektion im Tropfen.<sup>124</sup> Im Unterschied zu Ultraschallreaktoren (Ultraschall-Bäder, -Stäbe), wird bei dem akustischen Levitator der Ultraschall nicht direkt (Ultraschall-Stab) oder über feste bzw. flüssige Medien (Ultraschall-Bad) auf eine Lösung übertragen sondern über die Gasphase, üblicherweise Luft. In Luft ist die Schallgeschwindigkeit niedriger als in Wasser und an den Phasengrenzen kann die Schallwelle gebrochen und reflektiert werden, so dass die Übertragungseffizienz verringert wird.<sup>125,126</sup> Bei der in dieser Arbeit genutzten Falle der Firma tec5 beträgt die maximale Leistung 5 W. Die effektive akustische Leistung ist aber aufgrund von Transformationsverlusten geringer. Diese Leistung ist im Vergleich zu anderen Ultraschall-Geräten wie Ultraschall-Bäder oder -Stäben sehr niedrig. Diese weisen oft Schallleistungen von über 200 W auf<sup>127</sup>, wodurch nicht nur wie oben beschrieben sonochemische Reaktionen durchgeführt werden können, sondern auch eine erhebliche Menge an Wärme auf die beschallte Lösung übertragen wird. Dies ist aufgrund von Transformationsverlusten bei der Übertragung des Ultraschalls über die Gasphase nicht zu erwarten. Bei Verwendung eines Ultraschallstabes besteht zudem die Gefahr der Reaktionslösung durch den direkten Kontakt mit dem Stab zu kontaminieren.

Die Oxidation von Iodid zu Iod ist eine der am häufigsten durchgeführten dosimetrischen Reaktionen zur Charakterisierung von Ultraschallreaktoren.<sup>118,128</sup> Die dabei auftretenden Reaktionsschritte<sup>127</sup> sind in den folgenden Reaktionsgleichungen angegeben:



Die Oxidation von Iodid zu Iod wurde bereits von Weissler *et al.*<sup>130</sup> dazu genutzt, durch Sonolyse von  $\text{CCl}_4$  erzeugte Cl-Radikale spektrophotometrisch nachzuweisen. Die Reaktion ist nicht beschränkt auf das Vorhandensein von Cl-Radikalen, in Wasser erzeugte OH-Radikale können diese ebenfalls induzieren.<sup>127</sup> Die Untersuchung der Frequenzabhängigkeit der Reaktion im Bereich von 20–80 kHz zeigte die höchste  $\text{I}_3^-$ -Konzentration bei 60 kHz.<sup>131</sup> In einer weiteren Studie wurden Frequenzen zwischen 20 und 62 kHz auf Lösungen von KI angewendet, welche mit verschiedenen Gasen gespült wurden.<sup>128</sup> Bei 62 kHz wurde die größte Effizienz beobachtet. Ein Vergleich der Reaktionen bei 20 und 900 kHz unter Luft- bzw. Argon-Spülung der Reaktionslösung zeigte einen höheren Umsatz bei 900 kHz.<sup>119</sup> Allgemein konnte für höhere Frequenzen ab ~100 kHz im Vergleich zu Frequenzen im Bereich von 20–100 kHz eine höhere Effizienz der Reaktion beobachtet werden.<sup>118</sup> Zusätze in der Lösung können den Umsatz steigern. Zusätze, welche die Menge an freien Radikalen in der Lösung erhöhen, zeigen einen größeren Einfluss als solche, die die Anzahl an Kavitäten erhöhen.<sup>127</sup>

Die Zersetzungsreaktion von TPPS (Abbildung 2-4) stellt ein weiteres Dosimeter zur Charakterisierung eines Ultraschallreaktors dar. Im Gegensatz zur Oxidation von Iodid zu Iod wird diese Reaktion nur selten eingesetzt. Ausgehend von einer durch Ultraschall beschleunigten Pb(II)-TPPS-Komplexbildung<sup>132</sup> wurde untersucht, welchen Einfluss der Ultraschall auf die Metall-TPPS-Komplexbildung hat. Dabei wurde die Ultraschall-induzierte Zersetzung des  $\text{H}_2$ -TPPS-Komplexes beobachtet, welche zudem bei einer Frequenz von 20 kHz stärker ausgeprägt war als bei 40 kHz.<sup>133</sup> Bei der Zersetzung von TPPS handelt es sich um eine Reaktion 1. Ordnung.<sup>116</sup>



**Abbildung 2-4:** Struktur von 4,4',4'',4'''-(Porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis(benzensulfonsäure) (TPPS).

### 2.3.2 Farbstoffe

Farbstoffe spielen in vielen Anwendungsbereichen der Analytischen Chemie eine wichtige Rolle, bspw. zur Quantifizierung von Assays oder auch als Fluoreszenz-Label von Proteinen und anderen Biomolekülen zur Bildgebung.<sup>64,134-136</sup> Die spektralen Eigenschaften der Farbstoffe hängen dabei nicht nur von der Molekülstruktur ab, sondern auch von den Umgebungsbedingungen und der Farbstoffkonzentration. So können sich bspw. die Absorptionsbanden eines Farbstoffes in Abhängigkeit der Polarität der Umgebung unterscheiden (Solvatochromie) oder es bilden sich bei höherer Farbstoffkonzentration Dimere oder größerer Aggregate, deren spektrale Eigenschaften sich von denen der Monomere unterscheiden.<sup>137,138</sup> Die Dimerisierung kann neben Änderungen der Absorptionsspektren auch veränderte Fluoreszenzeigenschaften bewirken. Entscheidend für die spektralen Änderungen ist die Art der sich bildenden Aggregate. Liegen die einzelnen Chromophore direkt übereinander, so dass ihre Übergangsdipolmomente parallel sind, spricht man von H-Aggregaten.<sup>64</sup> Von J-Aggregaten hingegen spricht man, wenn die Übergangsdipolmomente der Chromophore gegeneinander versetzt vorliegen.<sup>64</sup> Bei der Bildung von H-Aggregaten tritt eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande des Dimers bezogen auf die Absorptionsbande des Monomers auf. Das H-Aggregat-Dimer weist im Gegensatz zum Monomer bis auf wenige Ausnahmen keine Fluoreszenz auf.<sup>64,139</sup> J-Aggregate weisen dagegen eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande bei der Aggregatbildung auf, welche zudem über eine sehr geringe Halbwertsbreite mit hohem Extinktionskoeffizienten verfügt. Im Gegensatz zu H-Aggregaten zeigen J-Aggregate Fluoreszenz.<sup>64</sup> Die Emissionsbande weist eine ebenso geringe Halbwertsbreite wie die Absorptionsbande und eine geringe Stokes-Verschiebung auf.<sup>64</sup>



Die Kopplung von levitierten Tropfen mit der Fluoreszenz-Spektroskopie wurde bereits früher verwendet, um pH-Wert-Bestimmungen in levitierten Tropfen mit Hilfe eines pH-sensiblen Fluorophors bei der SO<sub>2</sub>-Aufnahme von levitiertem Wasser<sup>140</sup> und an levitierten Zell-Lösungen während der Lipolyse durchzuführen.<sup>141</sup> Darüber hinaus wurde die Temperatur von verdampfenden Lösungsmitteln mittels Laser-induzierter Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz bestimmt.<sup>59,66</sup> Weiterhin konnte durch Beobachtung des Fluoreszenzverhaltens einer verdampfenden CdSe-Quanten-Punkt-Suspension auf den Förster-Radius der Quanten-Punkte geschlossen werden.<sup>8</sup> In einer weiteren Studie wurde anhand von relativen Fluoreszenz-Intensitäten an elektrodynamisch-levitierten Tropfen auf das Verhältnis von freiem und solvatisiertem Wasser geschlossen.<sup>142</sup>

Sowohl für Absorptions- als auch Fluoreszenz-Messungen bietet sich der levitierte Tropfen an. Vorteilhaft sind die geringen Probenvolumina und das Fehlen jeglicher Oberflächen (Küvettenwände), die mit der Probe in Kontakt stehen. Dadurch können Kontaminationen der Probe durch Verunreinigungen an den Gefäßwänden ausgeschlossen werden. Neben der Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie im  $\mu\text{L}$ -Bereich im levitierten Tropfen existieren auch kommerzielle Geräte zur Flüssigkeits-Mikrovolumen-Spektroskopie.<sup>143</sup> Bei diesen wird eine Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit ( $\mu\text{L}$ -Bereich) zwischen zwei Linsen positioniert, deren Abstand kontrolliert werden kann ( $\leq 1\text{ mm}$ ). Auf diese Weise können Spektren von stark absorbierenden oder fluoreszierenden Proben von wenigen  $\mu\text{L}$  Volumen erhalten werden. Nachteilig ist hier wiederum der Reinigungsaufwand, da nach jeder Messung die Linsen gespült werden müssen, um Kontamination auszuschließen.

### **2.3.3 Ionische Flüssigkeiten**

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind Salze, deren Schmelzpunkte unterhalb von 100 °C liegen. Von Raumtemperatur-ionischen Flüssigkeiten (RTILs) spricht man, wenn diese bei Raumtemperatur (25 °C) flüssig sind. Die niedrigen Schmelzpunkte der Salze werden durch große Ionen bzw. Ionen mit niedriger Symmetrie hervorgerufen, wodurch die Kristallisation gehemmt wird.<sup>144</sup> Darüber hinaus lassen sich über die Struktur der Ionen die physikalischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten wie bspw. ihre Viskosität, Polarität oder Leitfähigkeit maßschneidern.<sup>145</sup> Als Kationen werden am häufigsten Derivate auf Basis von Imidazolium, Pyridinium oder Tetraalkylammonium eingesetzt.<sup>146</sup> Variiert wird hier üblicherweise die Länge der vorhandenen Alkylseitenketten. Die Anionen sind in ihren Strukturen vielfältiger, sie reichen von einfachen anorganischen Anionen wie Chlorid,

Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat zu größeren organischen Anionen wie Trifluoracetat, Alkylsulfat oder Bis(trifluormethylsulfon)imid.<sup>146</sup> Die Viskosität der ionischen Flüssigkeiten steigt mit der Länge der Seitenketten der Ionen, während die Leitfähigkeit abnimmt.<sup>145,147</sup> Aufgrund der hohen Diversität der möglichen Strukturen hat das Anion einen sehr starken Einfluss auf die Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit.<sup>148</sup> Von 1,3-Dimethylimidazolium-Methylsulfat (Schmelzp. 43 °C) konnte die Kristallstruktur bestimmt werden.<sup>149</sup> Diese zeigt, dass die ionische Flüssigkeit in ihrer kristallinen Form aus Bändern besteht, zwischen denen keine Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sind. Innerhalb des Bandes sind die Kationen und Anionen über Wasserstoffbrücken verbunden. Anhand von Moleküldynamik-Simulationen wurde postuliert, dass ionische Flüssigkeiten im flüssigen Aggregatzustand aus einem heterogenen Netzwerk von polaren und unpolaren Domänen bestehen.<sup>150-152</sup>

Neben der Struktur einer ionischen Flüssigkeit haben auch Zusätze in der ionischen Flüssigkeit einen starken Einfluss auf ihre physikalischen Eigenschaften.<sup>153</sup> Zusätze können aus Verunreinigungen bestehen oder gezielt zugegeben werden. Zu den Verunreinigungen zählen Nebenprodukte aus der Synthese der ionischen Flüssigkeit (bspw. Imidazol oder andere Ionen)<sup>154</sup>, aber vor allem Wasser, welches eine der Hauptursachen für die Verunreinigung von ionischen Flüssigkeiten darstellt.<sup>13,155</sup> Quellen für das Wasser sind zum einen die Verunreinigung der Edukte und andererseits Wasser aus der Atmosphäre, welches von ionischen Flüssigkeiten aufgenommen wird.<sup>13,156</sup> Die physikalischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten hängen stark von dem Wassergehalt ab. Während bei den molaren Volumina nur eine geringe Abhängigkeit vom Wassergehalt vorhanden ist - Exzessvolumina liegen oft im Bereich von unter 1 % Abweichung vom Molvolumen<sup>157</sup>, sind die Einflüsse auf die Viskosität und Leitfähigkeit der ionischen Flüssigkeit stark ausgeprägt. Die Viskosität von EMIM.ES nimmt mit kleinen Mengen Wasser stark ab<sup>158</sup>, die Leitfähigkeit von 1-Butyl-3-methylimidazolium-Tetrafluoroborat weist beispielsweise dagegen ein stark ausgeprägtes Maximum bei einem bestimmten IL-H<sub>2</sub>O-Verhältnis auf.<sup>159</sup> Wassermoleküle bilden hauptsächlich Wasserstoffbrückenbindungen mit den Anionen der ionischen Flüssigkeit aus, wobei Wasser als Donor und das Anion als Akzeptor fungiert.<sup>160-162</sup> Bei sehr hohen Wasserkonzentrationen kann es zudem zur Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und dem C2-H des Imidazolium-Ringes kommen.<sup>162</sup>

Die Anwendungsgebiete von ionischen Flüssigkeiten unterscheiden sich stark, da die Eigenschaften für spezifische Anwendungen angepasst werden können. Sie können beispiels-

weise als reines Lösungsmittel für Biopolymere wie Cellulose<sup>163,164</sup> oder als neuartiges Reaktionsmedium in der Katalyseforschung<sup>165</sup> dienen. Weiterhin können ionische Flüssigkeiten als Elektrolyte in Batterien<sup>166,167</sup>, in Solarzellen<sup>35,168,169</sup> und Brennstoffzellen<sup>170</sup>, als Schmiermittel<sup>171</sup>, als stationäre Phase in der Gaschromatografie<sup>172</sup>, als Matrices in der MALDI-Massenspektrometrie<sup>173</sup> und in den Nanowissenschaften<sup>174</sup> eingesetzt werden.

#### 2.3.4 Nanopartikel

Als Nanopartikel werden Partikel mit einer Größe im Bereich von 1-100 nm bezeichnet.<sup>175</sup> Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Nanopartikeln, u.a. in den Bereichen der Katalyse, Elektronik und Optik, besteht ein großes wissenschaftliches Interesse.<sup>175</sup> Die oberflächenverstärkte Raman-Streuung beruht auf der Verstärkung des Anregungs- und des Raman-gestreuten Lichts in der Nähe einer Metallnanostruktur (siehe Kapitel 2.2.2). Als Metallnanostruktur können sowohl suspendierte Nanopartikel als auch auf Oberflächen immobilisierte Nanopartikel, angeraute Oberflächen oder Inselfilme Verwendung finden.<sup>74</sup> Suspendierte Nanopartikel können auf unterschiedliche Arten erzeugt werden. Häufig wird die chemische Reduktion von Metallsalz-Lösungen<sup>176-179</sup> verwendet, die Reduktion kann aber auch durch Licht<sup>180</sup> induziert werden. Eine weitere Möglichkeit Nanopartikel-Suspensionen zu erzeugen, stellt die Laserablation einer mit einem Lösungsmittel bedeckten Metalloberfläche dar.<sup>181,182</sup> Bei der Erzeugung durch chemische Reduktion können verschiedene Reduktionsmittel verwendet werden, bspw. Natriumcitrat<sup>176</sup>, Natriumborhydrid<sup>177</sup> oder Hydroxylamin-Hydrochlorid.<sup>178</sup> Aufgrund ihrer unterschiedlichen Reduktionspotentiale werden unterschiedliche Reaktionszeiten und -temperaturen zur Partikelsynthese benötigt, wodurch verschiedene Partikelgrößen, Formen und Polydispersitäten hervorgerufen werden. Während die Mechanismen für die Reduktion von  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{HAuCl}_4$  mit Citrat oder  $\text{NaBH}_4$  bereits gut untersucht sind<sup>96,98,183-185</sup>, ist der Mechanismus der Reduktion von  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  weitestgehend unaufgeklärt. Für die Reduktion von Gold- und Silber-Ionen mit  $\text{NaBH}_4$  als Reduktionsmittel wurden ähnliche Mechanismen postuliert.<sup>184,186</sup> Bei beiden Metallen bilden sich anfänglich Nuklei, welche dann zu Nanopartikeln koaleszieren. Die Erzeugung von Au-Nanopartikeln ist an dieser Stelle abgeschlossen, bei der Erzeugung von Ag-Nanopartikeln tritt eine weitere, verzögerte Koaleszenz der Partikel auf, welche sich durch die Hydrolyse von noch vorhandenem, die Partikel stabilisierenden  $\text{BH}_4^-$  erklären lässt.<sup>185</sup> Die sich aus der Hydrolyse ergebenden veränderten Oberflächeneigenschaften der Partikel führen zu deren Koaleszenz. Für die Synthese von Gold-Nanopartikeln mit Citrat, einem schwächeren Reduktionsmittel, wurde im

Gegensatz zur Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  ein vierstufiger Bildungsmechanismus vorgeschlagen.<sup>96,98,183</sup>

### 2.3.5 Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten

In den vergangenen Jahren haben sich ionische Flüssigkeiten als potentielle Stabilisierungsagenten für Übergangsmetall-Nanopartikel herausgebildet.<sup>14</sup> Die Charakterisierung der Grenzfläche zwischen Partikeloberfläche und ionischer Flüssigkeit, die starke Auswirkungen auf die Stabilität der Partikel hat, ist hier von besonderem Interesse.<sup>14</sup> Für die Erzeugung der Nanopartikel-Suspensionen mit einer ionischen Flüssigkeit als Lösungsmittel gibt es verschiedene homogene und heterogene Syntheserouten.<sup>14</sup> Das Hauptanwendungsgebiet von Metall-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten ist die Organokatalyse.<sup>187,188</sup> Weiterhin können Nanopartikel-Suspensionen als SERS-Substrate eingesetzt werden.<sup>189</sup>

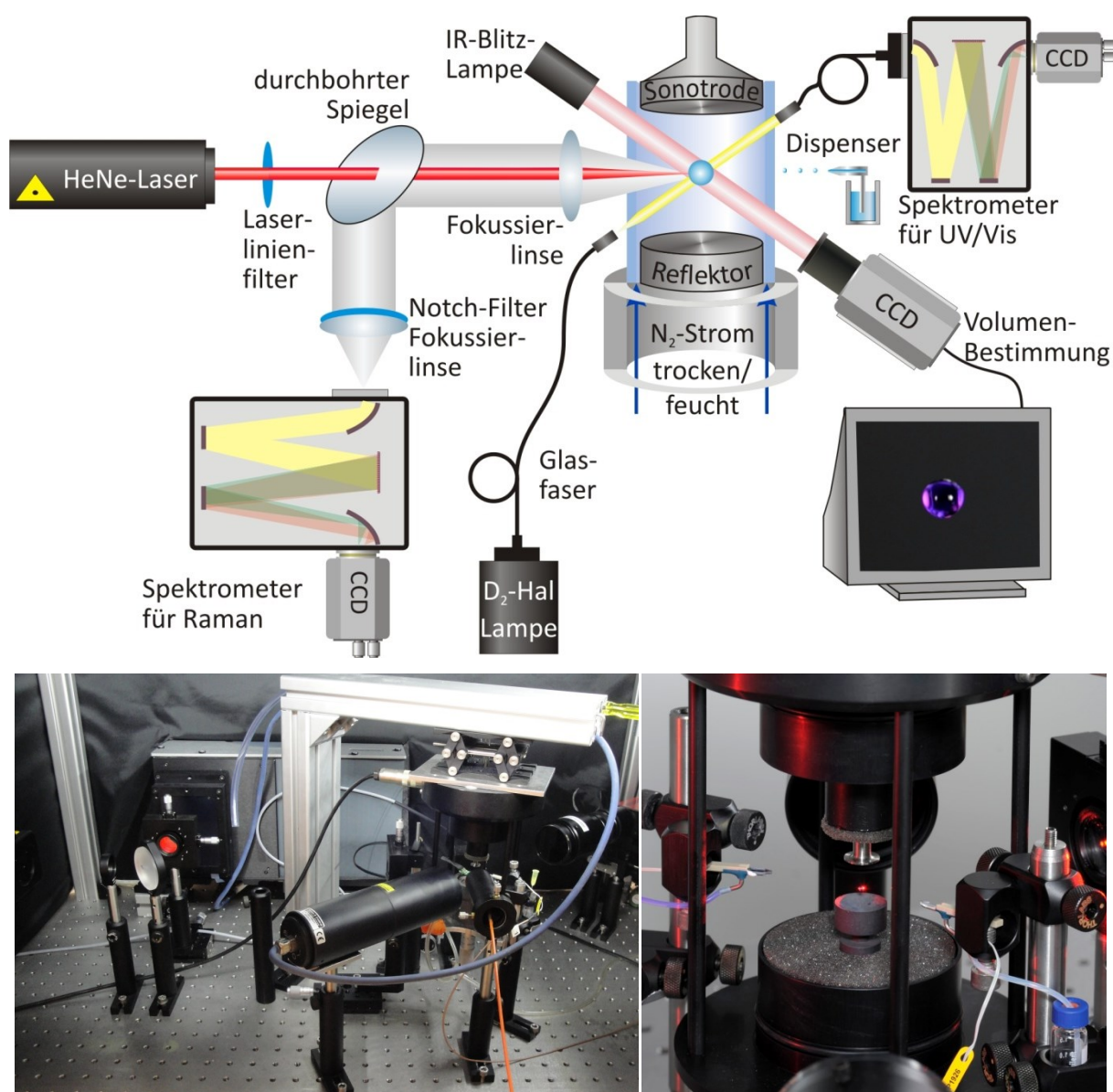
Für die Erzeugung von Nanopartikel-Suspensionen in ionischen Flüssigkeiten werden zwei verschiedene Ansätze verfolgt, einerseits die Erzeugung der Nanopartikel direkt in der ionischen Flüssigkeit, und andererseits die Herstellung der Nanopartikel in Gegenwart eines konventionellen Lösungsmittels (bspw. Wasser oder Methanol).<sup>14,190</sup> Dieses wird nach der Synthese entfernt bzw. die Nanopartikel in die ionische Flüssigkeit überführt.<sup>174,190</sup> Bei der Herstellung von Nanopartikeln direkt in ionischen Flüssigkeiten können die ionischen Flüssigkeiten sowohl als reines Lösungsmittel<sup>154</sup> als auch als Metall-Vorstufe<sup>191</sup> oder als Stabilisator für die Nanopartikel<sup>174,189,192,193</sup> dienen. Die resultierenden Partikelgrößen reichen je nach gewählten Reaktionsparametern von wenigen nm bis in den  $\mu\text{m}$ -Bereich.<sup>194,195</sup>

Die Stabilität der Nanopartikel sowie die Art ihrer Stabilisierung in ionischen Flüssigkeiten werden derzeit diskutiert.<sup>196</sup> Ohne zusätzlichen Stabilisator wurden sowohl stabile Nanopartikel erhalten<sup>197-199</sup>, als auch Nanopartikel beobachtet, die nicht stabil waren.<sup>174,189,200-202</sup> In verschiedenen Studien wurde gezeigt, dass Verunreinigungen in ionischen Flüssigkeiten einen großen Einfluss auf die Stabilität von Nanopartikeln haben.<sup>203,204</sup> Die Stabilisierung von Nanopartikeln durch die Kationen der ionischen Flüssigkeit auf der Partikeloberfläche wurde anhand von SERS-Spektren für Au-Nanopartikel gezeigt.<sup>189</sup> Anhand von oberflächenverstärkter IR-Absorptionsspektroskopie (SEIRA) sowie SERS-Spektren von Ag-Nanopartikeln in  $\text{BMIM.BF}_4$  wurde gezeigt, dass die Partikel von einer Doppelschicht der ionischen Flüssigkeit umgeben sind.<sup>205</sup> Die erste Schicht wird durch die Kationen der ionischen Flüssigkeit gebildet und besitzt daher eine positive Ladung. Die Anionen der ionischen Flüssigkeit bilden die zweite Schicht auf der Partikeloberfläche. Im Gegensatz zu

den Kationen wechselwirken die Anionen aber nicht chemisch mit der Partikeloberfläche. Die Au- und Ag-Nanopartikel weisen ein negatives  $\zeta$ -Potential auf<sup>206</sup>, wodurch die Anlagerung von Kationen auf der Oberfläche begünstigt ist. In Gegenwart von Verunreinigungen in der ionischen Flüssigkeit, wie bspw. Wasser, Chlorid-Ionen oder 1-Methylimidazol (aus der Synthese der ionischen Flüssigkeit)<sup>207</sup>, ist die Ausbildung der Doppelschicht gestört, was in einer erhöhten Aggregationsneigung der Nanopartikel resultiert.<sup>205,207</sup>

### 3. Materialien und Methoden

In diesem Kapitel wird der Versuchsaufbau mit der Ultraschallfalle als zentraler Probenhalterung vorgestellt. Die Ultraschallfalle ist mit verschiedenen spektroskopischen Aufbauten zur Messung von Raman-Streuung, Fluoreszenz und Absorption gekoppelt. Weiterhin können über ein Dispenser-System Substanzen zu dem levitierten Tropfen gegeben sowie die Atmosphäre um den levitierten Tropfen durch einen Gasstrom variiert werden. Das Volumen des Tropfens wird über ein optisches System bestimmt. Eine schematische Darstellung und zwei Fotografien des Aufbaus sind in Abbildung 3-1 dargestellt.



**Abbildung 3-1:** oben: Schematische Darstellung des realisierten Messaufbaus mit der Ultraschallfalle als Probenhalter; unten: Fotos des Messaufbaus.

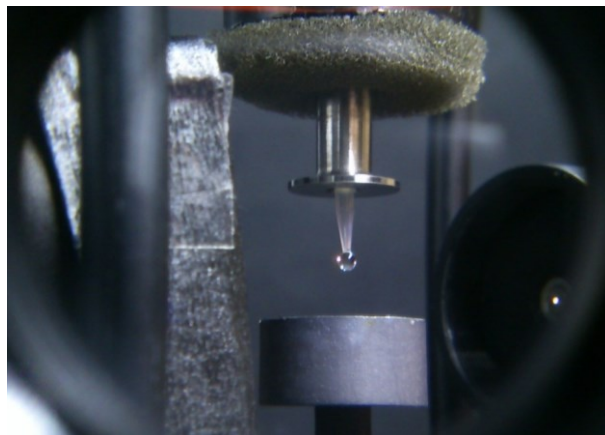
### 3.1 Charakterisierung der Falle und der Modifikation mit Gasstrom

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Ultraschallfalle der Firma tec5 (Oberursel, Deutschland) als Probenhalter verwendet. Die Ultraschallfalle besteht aus einer Sonotrode, die mit einer Frequenz von 58 kHz schwingt. Dies entspricht in Luft unter Standardbedingungen einer Schwingung mit einer Wellenlänge von 5.9 mm. Befindet sich in einem Abstand, der einem ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge entspricht, ein Reflektor, so bildet sich eine stehende Welle aus. Der Abstand zwischen Sonotrode und Reflektor kann über eine Mikrometerschraube variiert werden. In den Schalldruckknoten des Schallfeldes können sowohl feste als auch flüssige Objekte levitiert werden, deren vertikale Ausdehnung ungefähr der halben Wellenlänge der Schwingung entspricht.<sup>6</sup> Übliche Tropfenvolumina liegen bei der verwendeten Frequenz im Bereich von 0.5–6  $\mu\text{L}$ , das maximale Tropfenvolumen bei  $\sim 10 \mu\text{L}$ . Sehr kleine Tropfen ( $< 0.2 \mu\text{L}$ ) sind aufgrund der geringen Levitationskraft sehr anfällig gegenüber seitlicher Auslenkung und können daher nicht mehr stabil an einer Position levitiert werden. Die Tropfen wurden manuell mit einer Eppendorf-Pipette (0.5–10  $\mu\text{L}$ ) in der Falle positioniert.

Um die Atmosphäre um den levitierten Tropfen beeinflussen zu können, wurde eine modifizierte Reflektor-Halterung verwendet. Durch einen ringförmigen Mantelstrom eines Gases wird der Tropfen gegenüber der Labor-Atmosphäre abgeschirmt. Der Mantelstrom wurde über eine von Schlegel *et al.* vorgeschlagene Vorrichtung realisiert, welche die vorhandene Reflektorhalterung ersetzt.<sup>50,208</sup> Die Vorrichtung besteht aus einem Gehäuse, welches einen ringförmigen Zwischenraum zwischen dem Reflektor und der Gehäusewand schafft. Der Zwischenraum ist nach unten durch die Fixierung der Mikrometerschraube begrenzt und weist vier seitliche Zuführungen für die Gasversorgung auf. Der Innendurchmesser des Gehäuses ist  $\sim 2 \text{ mm}$  größer als der des Reflektors, so dass eine ringförmige Öffnung mit einer Breite von  $\sim 1 \text{ mm}$  entsteht, aus der das Gas nach oben strömt. Im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen Vorrichtung<sup>50,208</sup> verfügte die in dieser Arbeit verwendete nicht über die Möglichkeit den Gasstrom zu erwärmen. Der Volumenstrom wurde mit einem Massenflussmesser (Sensirion EM1, Staefa, Schweiz) gemessen und auf einen Wert von  $3 \text{ L min}^{-1}$  eingestellt, da bei diesem Fluss eine stabile Positionierung des levitierten Tropfens möglich ist. Es können Gasströme bis  $\sim 10 \text{ L min}^{-1}$  angelegt werden, aufgrund der Strömung wird der levitierte Tropfen aber bereits bei Volumenströmen oberhalb von  $3 \text{ L min}^{-1}$  sichtbar in seiner Form und Stabilität beeinträchtigt.

Als Gas wurde  $N_2$  (99.999 %) verwendet. Um die Luftfeuchte der Atmosphäre zu variieren, wurde das Gas durch ein 2-Kanal-System geleitet, bei dem ein Kanal eine mit Wasser ( $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) gefüllte Gaswaschflasche einhielt. Zur Messung der Luftfeuchte und der Temperatur wurde entweder der Sensor EI-1050 (Meilhaus, Puchheim, Deutschland) oder das Evaluationskit EK-H5 mit dem Sensor SHT-21 (Sensirion, Staefa, Schweiz) genutzt. Der Luftfeuchtesensor wurde so angebracht, dass sich die Öffnung des Sensors im Luftstrom befand. Der Gasstrom mit der gewünschten Luftfeuchte wurde mindestens 10 Minuten vor einem Experiment in Betrieb genommen, so dass sich zu Beginn der Messung die gewünschte Luftfeuchte um den Tropfen herum eingestellt hat. Die Minimal- und Maximalwerte der Luftfeuchte bei einem Gasstrom von  $3 \text{ L min}^{-1}$  betrugen nach Einstellung des Gleichgewichts ca. 7 %RH bzw. 74 %RH.

Neben den Experimenten mit levitierten Tropfen wurden auch Messungen mit einem hängenden Tropfen durchgeführt, um einen möglichen Einfluss des Ultraschallfeldes auf den levitierten Tropfen zu untersuchen. Dazu diente eine Eppendorf-Pipettenspitze als Aufhängung. Die Spitze wurde durch Erhitzen geschlossen, so dass der hängende Tropfen nicht in die Spitze aufgenommen wurde. Zusätzlich wurde sie gekürzt, um sie an der ausgeschalteten Sonotrode befestigen zu können (Abbildung 3-2). Der hängende Tropfen befand sich an der gleichen Position wie der levitierte Tropfen, wodurch keine weiteren Anpassungen an den spektroskopischen Aufbauten notwendig waren.



**Abbildung 3-2:** Foto der Halterung für hängende Tropfen an der gleichen Position der levitierten Tropfen zwischen Sonotrode und Reflektor.



### 3.2 Volumenbestimmung

Zur optischen Bestimmung des Tropfenvolumens wurde ein System bestehend aus einer telezentrischen IR-Blitzlampe (880 nm, Vision&Control TZB51-IR880/PF, Suhl, Deutschland) und einer Kamera mit Auswertungsmodul (Vision&Control pictor M1418, Suhl, Deutschland) verwendet. Der Tropfen wurde über ein Makro-Objektiv (EHD imaging EHD6X, Damme, Deutschland) auf die Kamera abgebildet, zusätzlich wurde ein Infrarot-Filter (B+W Infrarotfilter 830 schwarz (093)) verwendet.

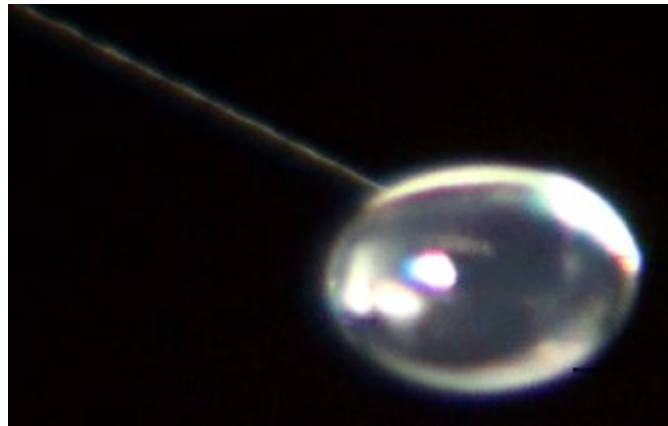
Das Tropfenvolumen wird über ein Auswertungsprogramm anhand der Schattenfläche des Tropfens bestimmt. Das System muss dafür vorher mit einem Objekt bekannter Größe kalibriert werden. Dazu wurden Kugeln mit einem Durchmesser von  $2.00 \pm 0.05$  mm (maximale Unrundheit 0.02 mm, Polypropylen, Kugelfertigung Hoch KG, Haßfurt, Deutschland) verwendet. Das Auswertungsprogramm bestimmt die Höhe und Breite des Schattens und errechnet daraus mittels der 2. Guldinschen Regel das Volumen eines Rotationsellipsoids. Nach der 2. Guldinschen Regel ist das Volumen eines Rotationskörpers gleich dem Produkt des Flächeninhalts der erzeugenden Fläche und der Länge des Weges, den der Flächenschwerpunkt bei einer vollen Drehung um die Rotationsachse zurücklegt.<sup>209</sup>

Die Messunsicherheit der Volumenbestimmung wurde für Wasser- und Glycerin-Tropfen bestimmt. Für Wassertropfen konnte die relative Messunsicherheit bei Mittelung von 10 Werten ohne Ausreißer auf maximal 2 % bestimmt werden. Bei Glycerin liegt die relative Messunsicherheit bei Mittelung von 10 Werten bei 0.1 %. Zusätzlich wurde anhand von Glycerin überprüft, ob ein Einfluss des detektierten Volumens von der Tropfenform vorhanden ist. Dazu wurde das Volumen eines Glycerin-Tropfens beobachtet, während über die Leistung der Ultraschallfalle die Stärke des Schallfeldes variiert wurde, um so die Form des Tropfens zu verändern. Das bestimmte Volumen blieb dabei konstant.

Bei Messungen mit hängendem Tropfen konnte die optische Volumenbestimmung nur eingeschränkt verwendet werden, da hier die Erkennung des Tropfens durch die Pipettenspitze gestört wurde. Bei diesen Experimenten kam es auf die Volumenkonstanz an. Daher reichte es, den Umfang des hängenden Tropfens zu Beginn eines Experimentes anhand des optischen Bildes zu markieren und anhand dessen, die Verdunstung durch Lösungsmittel-Zugabe auszugleichen.

### 3.3 Dispensersystem

Zum Ausgleich von verdampftem Lösungsmittel, oder um weitere Substanzen in den levitierten Tropfen zu injizieren, wurden piezoelektrische Dispenser (GeSiM, Großerkmannsdorf, Deutschland) verwendet. Diese emittieren Tropfen mit einem Volumen von  $\sim 1$  nL. Typischerweise wurden die Flüssigkeiten mit 500 oder 1000 Hz emittiert, die Spannung wurde zwischen 60 und 70 V gewählt und die Pulsweite mit 100  $\mu$ s. Die Lösungen werden vor der Verwendung im Dispenser gefiltert (HPLC-Spritzenfilter, Regenerierte Cellulose, 0.2  $\mu$ m). Zwischen der Verwendung der Dispenser mit unterschiedlichen Lösungen wurden diese mit Ethanol, verdünnter HCl und Wasser (18.2 M $\Omega$  cm) gespült. Ein Foto des Tropfenstroms ist in Abbildung 3-3 dargestellt, die einzelnen Tropfen der Zugabe von 100 Tropfen (0.09  $\mu$ L) sind auf dem Bild nicht aufgelöst erkennbar.



**Abbildung 3-3:** Foto der Zugabe einer Flüssigkeit in den levitierten Tropfen über einen Dispenser.

Das Volumen der emittierten Tropfen wurde exemplarisch mit drei Dispenser-Modulen bestimmt. Dabei wurde anhand der Volumenzunahme des levitierten Tropfens bei der Zugabe von 1000 Tropfen auf das Volumen eines einzelnen emittierten Tropfens geschlossen. Die Volumenzunahme wurde für jedes Dispenser-Modul über 10 Messungen gemittelt. Das Volumen eines von einem Dispenser-Modul emittierten Tropfens liegt bei 0.9 nL bei einer relativen Standardabweichung von ca. 5 %.

### 3.4 Charakterisierung der spektroskopischen Aufbauten

Im Folgenden werden die an der Ultraschallfalle realisierten spektroskopischen Systeme vorgestellt, zunächst der Aufbau für die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie, anschließend der

Aufbau für die Detektion von Raman-Streuung bzw. Fluoreszenz. Beide Aufbauten wurden in Hinblick auf verschiedene Parameter charakterisiert. Zur Messung der UV/Vis-Extinktion wurden zunächst verschiedene Strahlengänge und im Anschluss verschiedene Tropfenparameter untersucht. Bei dem Raman-spektroskopischen Aufbau standen hingegen Eigenschaften wie die spektrale Auflösung im Vordergrund.

### 3.4.1 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

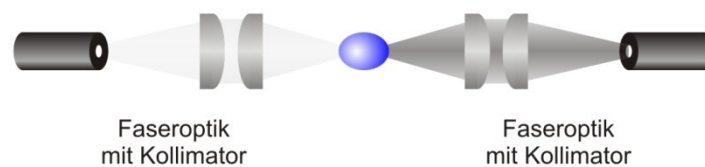
Zur Messung von UV/Vis-Absorptionsspektren an levitierten Tropfen wurde ein System bestehend aus einer Deuterium-Halogen-Lampe (Avantes AvaLight D(H)S, Apeldoorn, Niederlande) als Weißlichtquelle und einem Spektrometer mit CCD-Kamera (Andor SR-163 mit Gitter 300 Linien  $\text{mm}^{-1}$ , Blaze 500 nm; Andor iDus DU420A-BU, Belfast, Nordirland) als Detektor aufgebaut. Die CCD-Kamera wurde mit der Software Andor Solis Version 4.16 ausgelesen. Sowohl die Lichtquelle als auch der Detektor wurden mittels optischer Fasern (Belichtungsseite: Quarz, Durchmesser 400  $\mu\text{m}$ , Numerische Apertur 0.13; Detektorseite: Quarz, Durchmesser: 600  $\mu\text{m}$ , Numerische Apertur 0.12) mit dem levitierten Tropfen verbunden. Der Abstand zwischen den Fasern und dem Tropfen betrug jeweils 29 mm. Bei simultaner Aufnahme von Absorptionsspektren und Raman-Streuung wurde zwischen den Fasern und dem Tropfen jeweils ein Kurzpass-Kantenfilter (Semrock SP01-633RU-25, Laser 2000, Wessling, Deutschland) installiert, um spektrale Interferenzen in den jeweiligen Spektren auszuschließen. Das Spektrometer wurde mit Hilfe einer Quecksilber-Argon-Lampe (Ocean Optics HR-1, Ostfildern, Deutschland) kalibriert. Der messbare Spektralbereich reicht von 300 nm bis 800 nm bzw. 625 nm bei Verwendung der Kurzpass-Kantenfilter.

In der Absorptionsspektroskopie wird die Probe ( $I(\lambda)$ ) gegen eine Referenz ( $I_0(\lambda)$ ) gemessen, um nach Lambert-Beer die Extinktion zu bestimmen. Die Referenz besteht typischerweise aus dem reinen Lösungsmittel der Probe. Das Referenzspektrum muss unter identischen Bedingungen wie die Probe aufgenommen werden. Daher sind viele Spektrophotometer in 2-Strahl-Konfiguration ausgeführt, wobei Probe und Referenz (quasi-)gleichzeitig gemessen werden. Der Aufbau an der Falle ist in einer 1-Strahl-Konfiguration ausgeführt. Daher wird vor der jeweiligen Probe jeweils ein Referenzspektrum aufgenommen. Als Referenz wird ein Tropfen des gleichen Lösungsmittels wie in der Probe mit gleichem Volumen verwendet. Bei verdampfenden Probetropfen wurde das Anfangsvolumen als Volumen für die Referenz verwendet.

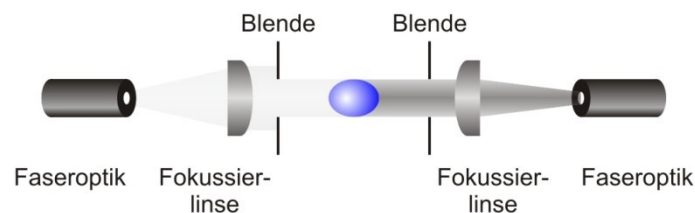
### 3.4.1.1 Optimierung des Strahlengangs

Um die optimale Konfiguration des Strahlenganges zu bestimmen, wurden verschiedene Anordnungen getestet (Abbildung 3-4). Untersucht wurde die Fokussierung des Weißlichts zusammen mit der Fokussierung des detektierten Lichts, ein kollimierter Strahlengang mit einem Strahldurchmesser in der Größenordnung des Tropfendurchmessers sowie ein auf beiden Seiten divergenter Strahlengang. Zur Fokussierung wurden zwischen der Beleuchtungs- bzw. Detektionsfaser und dem Tropfen je zwei plan-konvexe Linsen verwendet (Abbildung 3-4 A). Die Abstände wurden so gewählt, dass sich sowohl die Fasern als auch der Tropfen jeweils im Fokus befanden. Bei dem kollimierten Strahlengang wurde jeweils an den Faserenden ein Kollimator (Thorlabs F230SMA-A, Dachau, Deutschland) angebracht, zwischen diesen und dem Tropfen befand sich eine Blende (Abbildung 3-4 B). Bei der divergenten Konfiguration wurden zwischen den Fasern und dem Tropfen keine optischen Elemente verwendet (Abbildung 3-4 C).

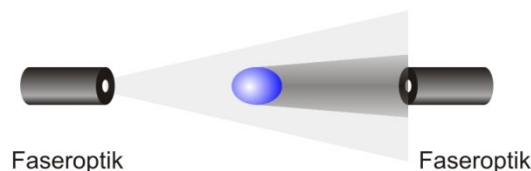
A) Fokussierter Strahlengang:



B) Kollimierter Strahlengang:

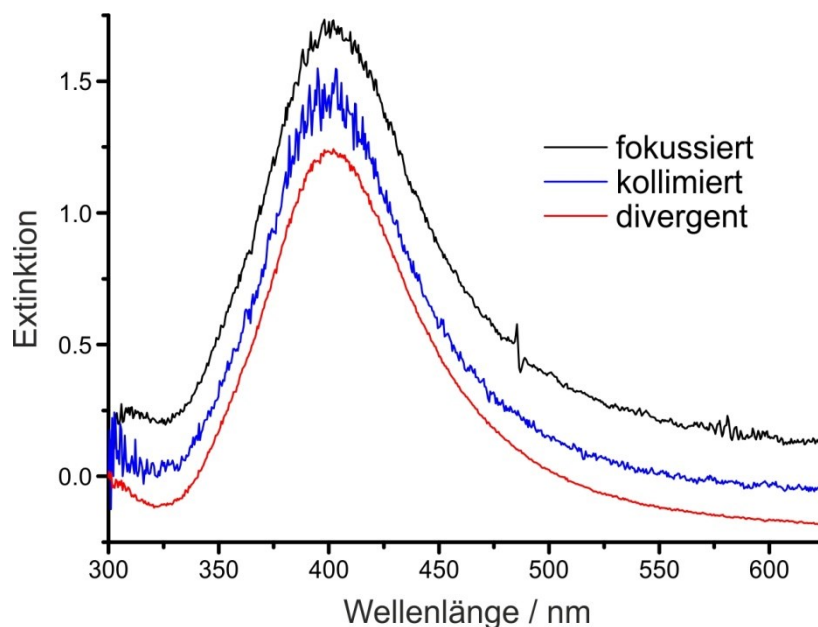


C) Divergender Strahlengang:



**Abbildung 3-4:** Schematische Darstellung (unter Vernachlässigung von Streu- und Brechungseffekten) der getesteten Anordnungen für den UV/Vis-Extinktionsaufbau: A) fokussiert; B) kollimiert; C) divergent.

Als Testsubstanz wurde ein wässriges Silberkolloid (4  $\mu\text{L}$ ) verwendet, da dieses trotz möglicher Streuung eine mit Absorptionsspektroskopie gut detektierbare Plasmonenbande aufweist. Als Referenz wurde ein reiner Wassertropfen (4  $\mu\text{L}$ ) verwendet. Die Belichtungszeit wurde bei der Spektrenaufnahme zur besseren Vergleichbarkeit auf 1 s festgelegt. Die Referenz- und Probemessungen wurden jeweils direkt nacheinander durchgeführt, der Abstand zwischen Sonotrode und Reflektor wurde nicht verändert, um eine unterschiedliche Position der Tropfen im Strahlengang auszuschließen. Bei der Untersuchung der verschiedenen Anordnungen lag das Augenmerk auf der Qualität der Absorptionsspektren und auf der Empfindlichkeit der jeweiligen Anordnung gegenüber Veränderungen der Position und Größe des Tropfens.



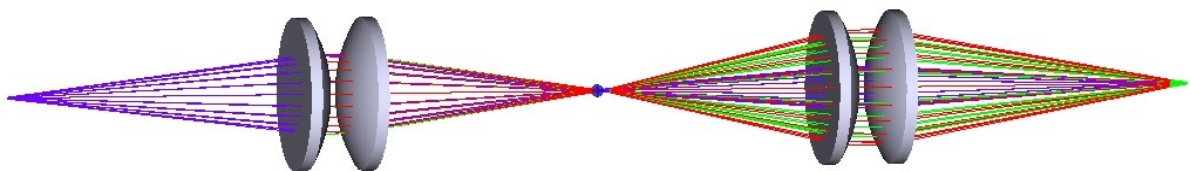
**Abbildung 3-5:** UV/Vis-Extinktionsspektren eines Silberkolloids, aufgenommen mit verschiedenen Strahlenanordnungen unter sonst identischen Messbedingungen (Belichtungszeit 1 s). Signal-zu-Rausch-Verhältnisse: fokussiert: 85; kollimiert: 28; divergent: 140 (Signal bei 401 nm, Rauschen am Minimum bei  $\sim 325$  nm).

Die Spektren mit dem fokussierten und divergenten Strahlengang weisen gegenüber dem kollimierten Strahlengang bei gleicher Belichtungszeit (1 s) ein wesentlich geringeres Rauschen auf (Abbildung 3-5). Aufgrund der Aufweitung des Strahls bei dem kollimierten Strahlengang ist hier das Signal-zu-Rausch-Verhältnis am schlechtesten. Das geringste Rauschen tritt bei der Spektrenaufnahme mit der divergenten Anordnung auf. Diese Anordnung erscheint daher bezogen auf die Qualität der Spektren als die geeignetste.

Eine Empfindlichkeit der verschiedenen Anordnungen bzgl. der Position und der Größe des levitierten Tropfens wird aufgrund der Tropfenform in allen Fällen vorhanden sein. Um die verschiedenen Strahlengänge zu charakterisieren, wurden diese mit dem Strahlverfolgungsprogramm (engl. *ray-tracing*) Zemax® (Radiant Zemax, LLC, Redmond, USA) modelliert. Mit diesem Programm kann die Brechung von Strahlen wellenlängenabhängig modelliert werden. Die Beugung und Reflexion wird in dem verwendeten sequenziellen Modus nicht berücksichtigt. Die Form des Tropfens wurde näherungsweise als Kugel angenommen. Modelliert wurden die drei Strahlkonfigurationen jeweils mit Tropfen der Volumina 5  $\mu\text{L}$  und 2  $\mu\text{L}$ . Zusätzlich wurde der Tropfen in seiner Position variiert (Kugelmittle liegt auf optischer Achse bzw. 0.2 mm nach oben ausgelenkt).

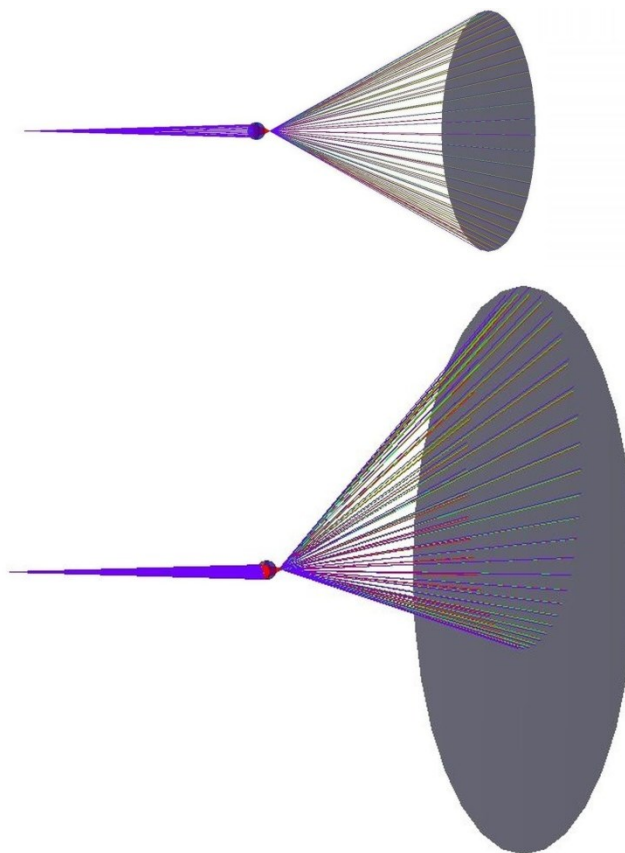
Sowohl die fokussierte als auch die kollimierte Anordnung (Abbildung 3-4 A und B) müssen auf eine fixe Tropfenposition optimiert werden. Beim kollimierten Strahlengang wird der Tropfen von parallelem Weißlicht beleuchtet, so dass eine Positionsveränderung des Tropfens parallel zur optischen Achse keine Auswirkungen auf die Brechung im Tropfen hat. Da der Tropfen als Linse wirkt, ändert sich mit einer Positionsänderung des Tropfens parallel zur optischen Achse die Bestrahlungsstärke an der Position der Sammellinse, und somit auch am Detektor. Zusätzlich wurde zur Vermeidung von Streulicht der Durchmesser des Strahlengangs auf die Tropfengröße begrenzt, was bei seitlicher oder vertikaler Auslenkung des Tropfens Änderungen der Brechungseigenschaften des Tropfens bewirkt.

Beim fokussierten Strahlengang verändern sich die optischen Eigenschaften auch, wenn sich der Tropfen entlang der optischen Achse bewegt, da der Abstand zwischen Linse und Tropfen vorgegeben ist (Abbildung 3-6). Durch die Fokussierung sind diese Änderungen aber gering, solange das Ausmaß der Positionsveränderung des Tropfens parallel zur optischen Achse bezogen auf dessen Tropfengröße klein ist.



**Abbildung 3-6:** Modellierung der fokussierten Anordnung mittels Strahlverfolgung. Tropfenvolumen 5  $\mu\text{L}$ ; Wellenlängen: 400 nm (blau), 550 nm (grün), 632.8 nm (rot).

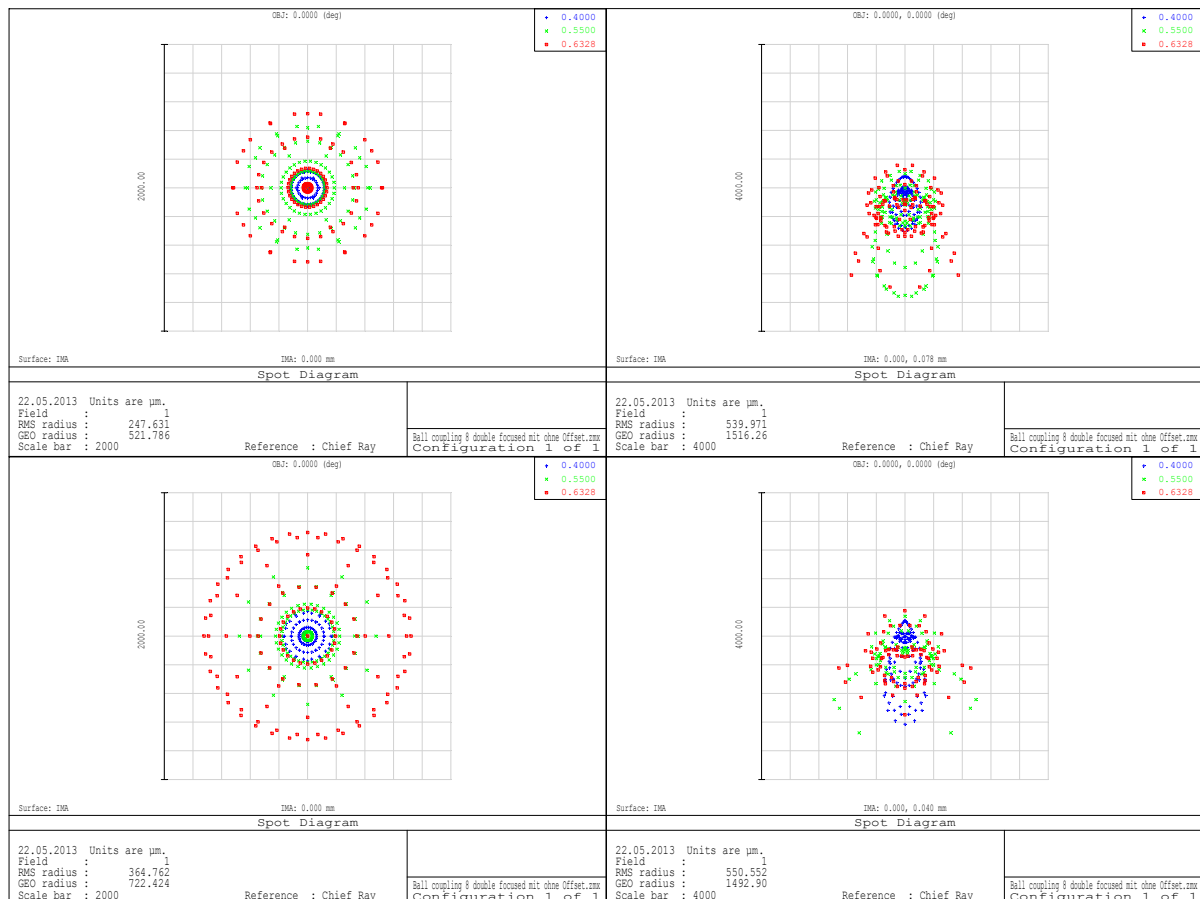
Im Gegensatz zu der kollimierten und fokussierten Anordnung ist der divergente Strahlengang (Abbildung 3-4 C) nicht auf eine bestimmte Tropfenposition optimiert. Ausgehend von dem mit  $6.9^\circ$  ( $NA = 0.12$ ) geringen Öffnungswinkel der Faser nimmt die Bestrahlungsstärke bei seitlicher oder vertikaler Auslenkung eines  $5\text{-}\mu\text{L}$ -Tropfens um  $0.2\text{ mm}$  senkrecht zur optischen Achse um  $\sim 28\%$  ab, da sich der Durchmesser der Abbildung vergrößert (Abbildung 3-7). Hinzu kommt, dass aufgrund des sich öffnenden Lichtkegels, der Schatten des Tropfens ( $\sim 3\text{ mm}$  Durchmesser bei  $4\text{ }\mu\text{L}$  Volumen) größer als der Durchmesser der Detektionsoptik (Faserbündel,  $600\text{ }\mu\text{m}$ ) ist, so dass bei einer leichten Auslenkung des Tropfens die Detektionsoptik weiterhin im Schatten des Tropfens liegt.



**Abbildung 3-7:** Modellierung der divergenten Anordnung mittels Strahlverfolgung. Oben: Tropfenvolumen  $5\text{ }\mu\text{L}$ ; unten: Tropfenvolumen  $5\text{ }\mu\text{L}$ , Tropfen  $0.2\text{ mm}$  nach oben ausgelenkt; Wellenlängen:  $400\text{ nm}$  (blau),  $550\text{ nm}$  (grün),  $632.8\text{ nm}$  (rot).

Die Empfindlichkeit der getesteten Strahlkonfigurationen bezüglich der Tropfenposition ist für die kollimierte und divergente Konfiguration ähnlich. Während eine Änderung der Tropfenposition parallel zur optischen Achse bei beiden Anordnungen eine Variation der Bestrahlungsstärke am Detektor bewirkt, treten bei der kollimierten Anordnung bei seitlicher oder vertikaler Auslenkung Änderungen der Brechungseigenschaften des Tropfens auf. Bei der

fokussierten Anordnung wird hingegen das gesamte Licht detektiert, das auf die Faser-Öffnung fokussiert wird. Bei einer Veränderung der Tropfenposition treten wellenlängenabhängige Abbildungsfehler auf, welche die Extinktionsmessung stark verfälschen (Abbildung 3-8 oben rechts). Obwohl der Durchmesser der Detektionsfaser kleiner als der Durchmesser der Abbildung ist, ist aufgrund des wellenlängenabhängigen Abbildungsfehlers die Bestrahlungsstärke je nach Wellenlänge unterschiedlich.

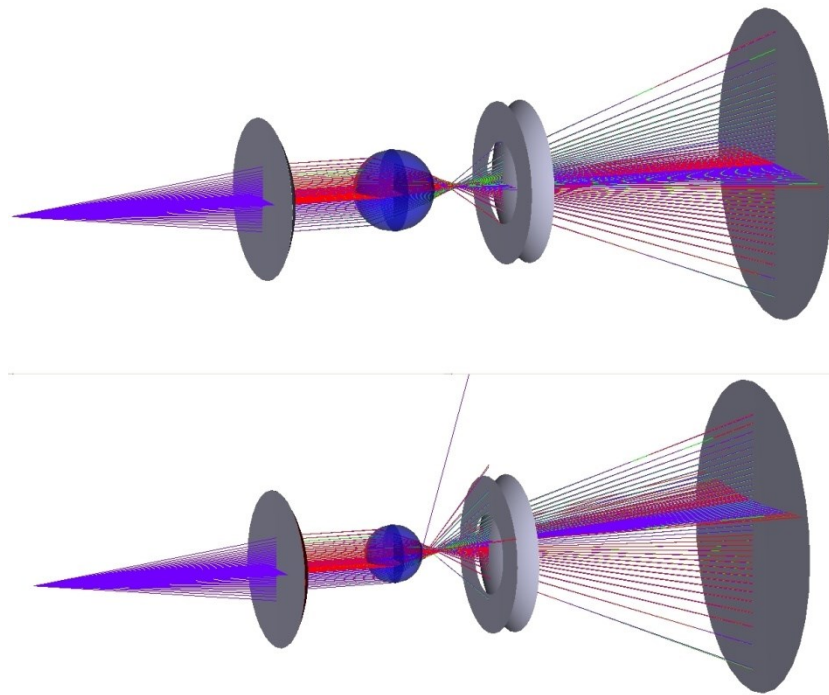


**Abbildung 3-8:** Projektionen der Modellierung der fokussierten Strahlenanordnung. Oben links: Tropfenvolumen 5  $\mu\text{L}$ ; unten links: Tropfenvolumen 2  $\mu\text{L}$ ; Oben rechts: Tropfenvolumen 5  $\mu\text{L}$ , Tropfen 0.2 mm nach oben ausgelenkt; unten rechts: Tropfenvolumen 2  $\mu\text{L}$ , Tropfen 0.2 mm nach oben ausgelenkt. Skala bei den Abbildungen links: 2000  $\mu\text{m}$ ; rechts 4000  $\mu\text{m}$ ; Wellenlängen: 400 nm (blau), 550 nm (grün), 632.8 nm (rot).

Neben der Position des Tropfens spielt auch dessen Größe bei der Aufnahme von Absorptionsspektren eine wichtige Rolle. Brechung und Reflexion sind abhängig vom Einfallswinkel, welcher sich durch Veränderung der Tropfengröße und Tropfenform ändert. Zudem ist die Extinktion abhängig von der Weglänge in der Lösung. Da bei der kollimierten Strahlenanordnung der Durchmesser des Lichtbündels auf den Durchmesser des Tropfens beschränkt und während eines Experimentes konstant gehalten wurde, gelangt bei einem



verdampfenden Tropfen zunehmend Licht am Tropfen vorbei auf den Detektor, wodurch die Absorptionsmessungen gegenüber der Referenzmessung verfälscht werden. Weiterhin wird das einfallende Licht durch den Tropfen fokussiert. Der Fokus liegt zwischen dem Tropfen und der Detektionsoptik. Durch die Proportionalität der Fokusslänge mit dem Tropfenradius bewirkt der bei kleineren Tropfen kürzere Fokus eine Abnahme der Bestrahlungsstärke auf dem Detektor (Abbildung 3-9).



**Abbildung 3-9:** Modellierung der kollimierten Anordnung mittels Strahlverfolgung. Oben: Tropfenvolumen 5  $\mu\text{L}$ ; unten: Tropfenvolumen 2  $\mu\text{L}$ , Tropfen 0.2 mm nach oben ausgelenkt; Wellenlängen: 400 nm (blau), 550 nm (grün), 632.8 nm (rot).

Die Änderungen der Abbildung durch die Veränderung der Tropfengröße sind bei der fokussierten und divergenten Anordnung geringer als bei der kollimierten Anordnung. Solange sich der Tropfen bei der fokussierten Optik im Fokus befindet, treten beim Verdampfen abgesehen von Änderungen durch die Veränderung der Tropfenform nur geringe Änderungen der optischen Eigenschaften auf (Abbildung 3-8 unten links). Aufgrund des Farblängsfehlers unterscheiden sich beim verdampften Tropfen die detektierten Bilder im Vergleich zum Anfangstropfen geringfügig.<sup>210</sup> Befindet sich der Tropfen bei der fokussierten Anordnung direkt im Fokus, so fällt das einfallende Licht parallel zur Oberflächennormale in diesem Punkt ein, wodurch dieses durch den Tropfen keine Ablenkung erfährt. Die Tropfengröße hat daher bei der fokussierten Anordnung keinen Einfluss. Während der Verdampfung verändert der Tropfen aber auch seine Höhe. Das Ausmaß der

Positionsänderung ist bei kleinen Tropfen bezogen auf den Tropfendurchmesser aber annähernd in der gleichen Größenordnung wie der Tropfendurchmesser. Durch die Beleuchtung des Tropfens mit Weißlicht kommt es bei der Auslenkung des Tropfens von der optischen Achse aufgrund chromatischer Aberrationen (Farblängs- und Farbquerfehler) zu Abbildungsfehlern (Abbildung 3-8 unten rechts).<sup>210</sup> Dies hat zur Folge, dass sich die detektierte Extinktion bei kleiner werdendem Tropfenvolumen wellenlängenabhängig ändert, was für die Aufnahme von vom Tropfenvolumen abhängigen Extinktionsspektren nachteilig ist.

Bei der divergenten Anordnung hingegen bewirkt die Verdampfung des Tropfens eine Verkleinerung des Schattenbereichs und eine starke Aufweitung des sich öffnenden Lichtkegels hinter dem Tropfen, da das einfallende Licht durch den Tropfen fokussiert wird, wodurch die Bestrahlungsstärke an der Position des Detektors bei kleiner werdenden Tropfen verringert wird. Der Schatten des Tropfens ist groß genug, dass die Detektionsoptik in diesem liegt. Erst bei sehr kleinen Tropfen ( $<0.5 \mu\text{L}$ ) ist der Schatten zu klein, um die Faser vollständig zu bedecken. Ab dieser Tropfengröße hat auch die Veränderung der Position einen signifikanten Einfluss auf die Position des Schattens, so dass eine Spektrenaufnahme hier nur noch eingeschränkt möglich ist.

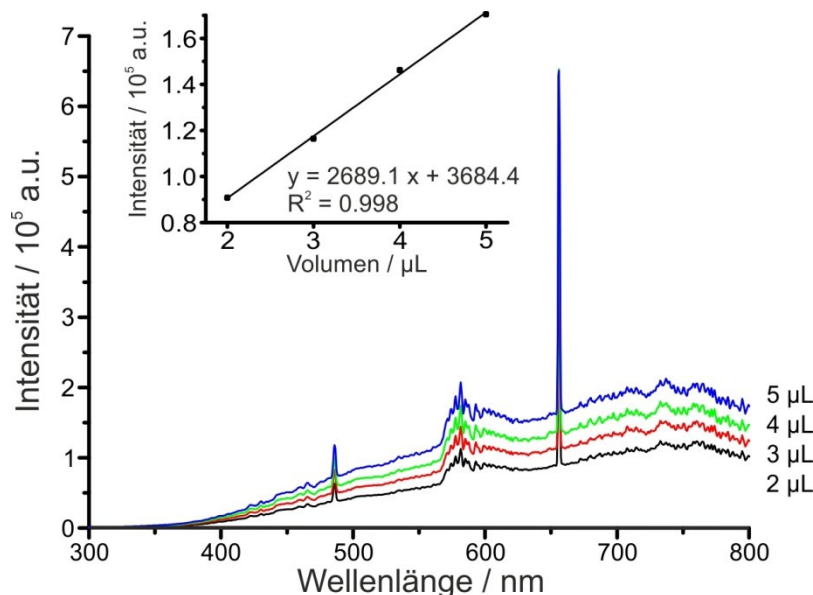
Weitere Effekte, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, sind die (winkelabhängige) Brechung und Reflektion an stark gekrümmten Oberflächen, welche umso stärker ist, je kleiner oder deformierter der Tropfen ist. Die detektierte Bestrahlungsstärke sinkt damit bei kleineren Tropfen zusätzlich. Weiterhin kann auch die (wellenlängenabhängige) Beugung des Weißlichts am Tropfen auftreten, wodurch dieses in Richtung der optischen Achse abgelenkt wird und gegebenenfalls detektiert wird.

Für den Aufbau zur Messung von UV/Vis-Extinktionsspektren wurde die divergente Konfiguration gewählt, da diese eine geringe Empfindlichkeit gegenüber der Variation der Tropfenposition und zudem verglichen mit der kollimierten Anordnung eine höhere Bestrahlungsdichte aufweist. Die fokussierte Konfiguration erscheint wegen des starken Abbildungsfehlers bei der Variation der Tropfenposition ohne weitere Korrektur für den Aufbau am levitierten Tropfen ungeeignet.

### 3.4.1.2 Charakterisierung des Aufbaus

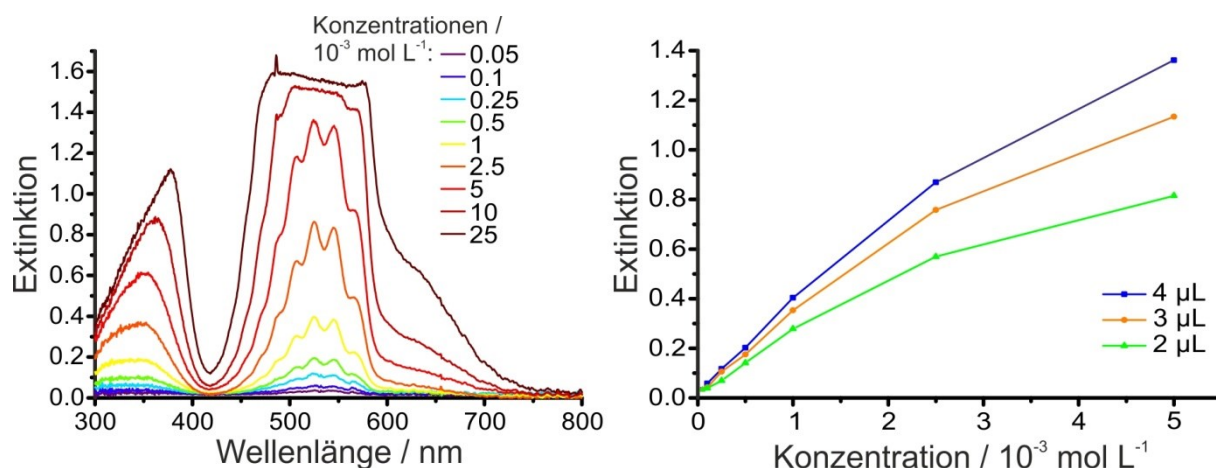
Zur Charakterisierung des UV/Vis-Absorptionsaufbaus mit divergenter Anordnung wurde untersucht, inwieweit sich unterschiedliche Tropfengrößen und -positionen auf die Lichtintensität auswirken, wie sich die Extinktion bei gleicher Tropfengröße in Abhängigkeit der Konzentration ändert und wie sich die Extinktion bei gleicher Konzentration in Abhängigkeit des Tropfenvolumens verhält. Der Einfluss der Verdampfung eines Tropfens auf die Absorptionsspektren wurde ebenfalls untersucht. Als Testsubstanz wurden  $\text{KMnO}_4$ -Lösungen verschiedener Konzentrationen im Bereich von  $0.05$  bis  $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  verwendet. Die untersuchten Tropfengrößen lagen im Bereich von  $2.0$  bis  $5.0 \mu\text{L}$ .

Zunächst wurde der Einfluss der Tropfengröße im Strahlengang auf die detektierte Lichtintensität bestimmt. Dazu wurden wässrige Tropfen mit Volumina von  $2.0$  bis  $5.0 \mu\text{L}$  in die Falle gehängt und Spektren der Weißlichtquelle mit  $10 \times 1 \text{ s}$  Integrationszeit aufgenommen (Abbildung 3-10). Die Lichtintensität nimmt mit fallendem Tropfenvolumen ab. Dies spricht dafür, dass bei kleineren Tropfenvolumen die Abschwächung des Weißlichts durch Brechung, Beugung und Reflektion größer ist. Am Beispiel der Intensitätsauftragung bei der Wellenlänge von  $600 \text{ nm}$  erkennt man, dass die Intensitätszunahme einen linearen Verlauf aufweist (Bildeinschub in Abbildung 3-10).



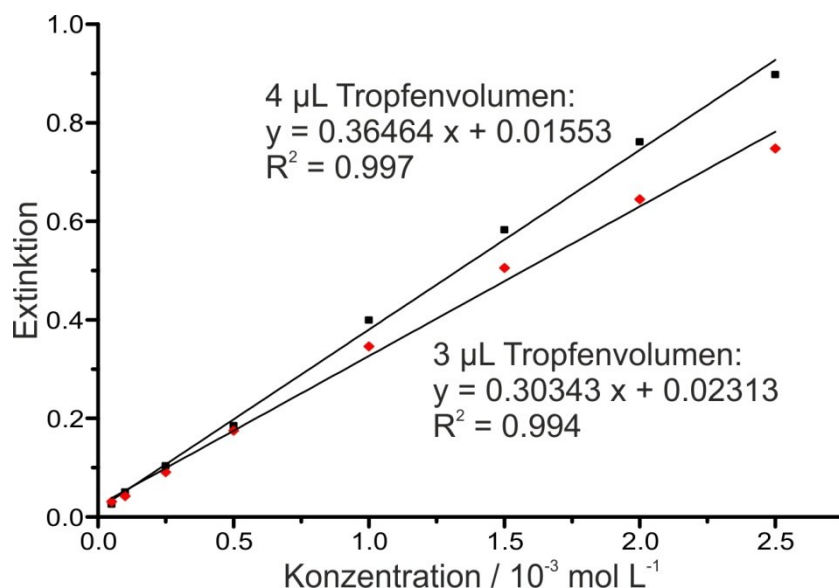
**Abbildung 3-10:** Spektren der Weißlichtquelle (Deuterium-Halogen-Lampe; Signal bei  $486 \text{ nm}$ :  $\text{D}_2\text{-D}\beta$ ; Signal bei  $656 \text{ nm}$ :  $\text{D}_2\text{-D}\alpha$ ) in Abhängigkeit des Tropfenvolumens eines Wassertropfens und Korrelation der Intensität bei  $600 \text{ nm}$  mit dem Tropfenvolumen (Bildeinschub).

Anschließend wurde untersucht, inwieweit Absorptionsmessungen nach Lambert-Beer im Tropfen möglich sind. Dazu wurden zunächst Extinktionsspektren von  $\text{KMnO}_4$ -Lösungen im Konzentrationsbereich von  $0.05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  bis  $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  bei gleichem Tropfenvolumen ( $4 \mu\text{L}$ ) aufgenommen (Abbildung 3-11 links).



**Abbildung 3-11:** links: UV/Vis-Spektren von  $\text{KMnO}_4$  ( $4 \mu\text{L}$ ) in den angegebenen Konzentrationen; rechts: Extinktion bei  $525 \text{ nm}$  von  $0.05$  bis  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

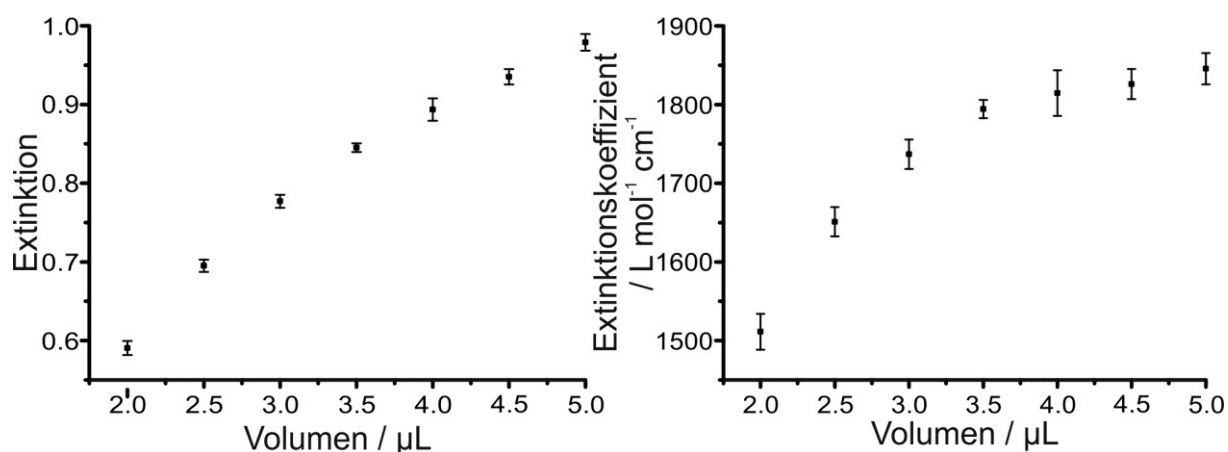
Die Absorptionsbanden ( $525 \text{ nm}$ ,  $546 \text{ nm}$ ) in den Extinktionsspektren der  $\text{KMnO}_4$ -Lösungen mit Konzentrationen oberhalb von  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  liegen außerhalb des Detektionsbereiches. Betrachtet man die Extinktion am Absorptionsmaximum bei der Wellenlänge von  $525 \text{ nm}$ , so weist diese bei niedrigen Konzentrationen ( $< 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) einen linearen Verlauf auf (Abbildung 3-11 rechts). Der lineare Verlauf ( $< 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) ist bei allen hier untersuchten Tropfenvolumen identisch. Für die Tropfengrößen  $3$  und  $4 \mu\text{L}$  wurden die Extinktionen statistisch ausgewertet. Dazu wurden bei beiden Tropfenvolumen für jede Konzentration ( $0.05$ – $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) jeweils  $4$  Spektren ( $1 \text{ Spektrum} = 10 \times 1 \text{ s}$ ) aufgenommen und die Extinktionen am Absorptionsmaximum gemittelt. Der Mittelwert der Extinktion wurde gegen die Konzentration aufgetragen und eine Geradengleichung angepasst (Abbildung 3-12). Die größere Steigung der Kalibriergerade bei größerem Tropfenvolumen entspricht einer höheren Empfindlichkeit.



**Abbildung 3-12:** Kalibriergeraden für  $\text{KMnO}_4$  im levitierten Tropfen bei Volumen von 3 (rot) und 4  $\mu\text{L}$  (schwarz).

Der lineare Anstieg der Extinktion im Konzentrationsbereich von  $0.1\text{--}2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (Abbildung 3-12) ermöglicht den Einsatz der Ultraschallfalle für quantitative Messungen im levitierten Tropfen bei konstantem Tropfenvolumen. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Mittelwerte der Extinktion der höchsten verwendeten Konzentration von  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  bei beiden untersuchten Tropfenvolumina von 3 bzw. 4  $\mu\text{L}$  unter dem Wert der Kalibriergerade bei dieser Konzentration liegen. Die Nachweisgrenzen für wässriges  $\text{KMnO}_4$  wurden anhand der dreifachen Standardabweichung zu  $0.07$  bzw.  $0.08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$  ( $0.3 \text{ pmol}$  absolut bei beiden Volumina) bei 4 bzw. 3  $\mu\text{L}$  Tropfenvolumen bestimmt. Der dynamische Bereich reicht von  $0.1$  bis  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  für  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, die detektierbare Extinktion liegt im Bereich von  $0.01$  bis  $0.9$  Extinktionseinheiten bei einem 4- $\mu\text{L}$ -Tropfen.

Um die Variation der Extinktion von Tropfen zu Tropfen zu bestimmen, wurden bei der  $\text{KMnO}_4$ -Konzentration von  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  für Tropfenvolumina von  $2.0$  bis  $5.0 \mu\text{L}$  in Abständen von  $0.5 \mu\text{L}$  jeweils 10 Messungen mit jeweils neuer Referenzmessung durchgeführt. Um eine möglichst aussagekräftige Unsicherheit zu bestimmen, wurden mögliche Ausreißer zwar anhand des Ausreißer-Tests nach Grubbs identifiziert, für die Mittelwert-Bildung aber berücksichtigt. Die Zahl der Ausreißer lag zwischen 0 und 3. Die Mittelwerte der Extinktionen für die verschiedenen Tropfenvolumina sind in Abbildung 3-13 links dargestellt. Unter Einbeziehung des Tropfendurchmessers als optische Weglänge kann der jeweilige beobachtete Extinktionskoeffizient bestimmt werden (Abbildung 3-13 rechts).



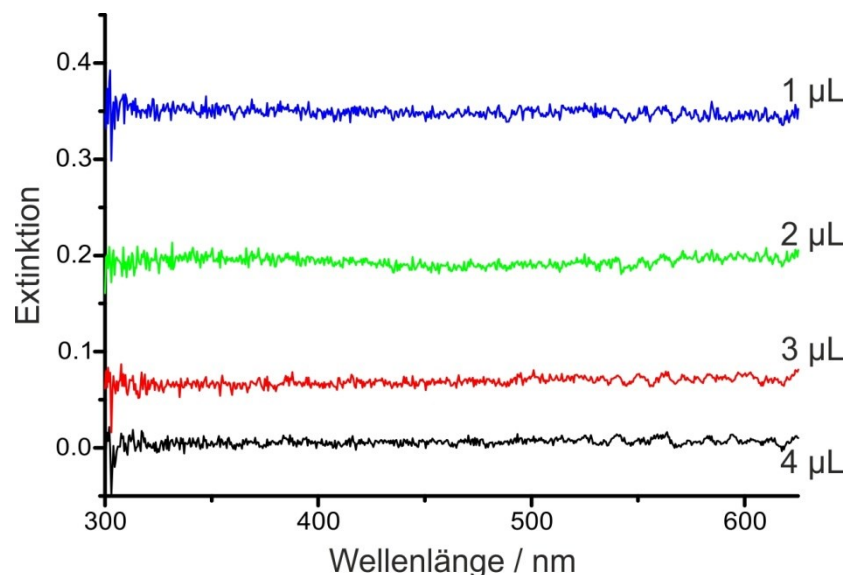
**Abbildung 3-13:** links: Extinktion bei 525 nm einer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung ( $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) in Abhängigkeit des Tropfenvolumens; rechts: berechnete Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser.

Aus der Auftragung der Extinktion gegen das Tropfenvolumen (Abbildung 3-13 links) ist ersichtlich, dass bei kleineren Volumina die gemessene Extinktion geringer ist. Dies ist aufgrund der ebenfalls kürzeren optischen Weglänge zu erwarten. Die relative Standardabweichung der Mittelwerte der Extinktionen liegt im Bereich von 0,6 bis 1,6 %. Bei der Betrachtung des Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon = E/(c d)$ ) wird die optische Weglänge mit berücksichtigt, so dass bei gleicher Konzentration der gleiche Wert für den Extinktionskoeffizienten zu erwarten ist. Als Maß für die optische Weglänge wurde der horizontale Tropfendurchmesser zum jeweiligen Zeitpunkt der Messung verwendet. In Abbildung 3-13 rechts erkennt man, dass die experimentell bestimmten Extinktionskoeffizienten eine Abhängigkeit vom Tropfenvolumen zeigen, das heißt, dass die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten durch die optischen Eigenschaften des Tropfens beeinflusst wird. Der Extinktionskoeffizient für 5 µL wurde auf  $1846 \pm 20 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  bestimmt. Dieser Wert ist niedriger als der in der Literatur angegebene Wertebereich von  $2080\text{--}2410 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .<sup>211-213</sup> Der Grund hierfür liegt in der verwendeten  $\text{KMnO}_4$ -Konzentration von  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , diese Konzentration liegt offenbar nicht mehr im linearen Konzentrationsbereich (vgl. Abbildung 3-11 bzw. Abbildung 3-12). Diese Abweichung ist aber zu vernachlässigen, da hier das Hauptaugenmerk auf der Charakterisierung des Einflusses des Tropfenvolumens auf die Extinktion liegt und diese Konzentration bei allen Tropfenvolumina verwendet wurde (Abbildung 3-13). Der Extinktionskoeffizient nimmt mit kleiner werdendem Tropfenvolumen ab. Während der Extinktionskoeffizient bei 3 bzw. 2,5 µL eine Abnahme von 6 bzw. 10 % bezogen auf den experimentell bestimmten Extinktionskoeffizienten bei 5 µL Tropfenvolumen zeigt, beträgt die Abnahme bei einem Tropfen von 2,0 µL 19 %. Das Abfallen des experimentell bestimmten Extinktionskoeffizienten spricht dafür, dass bei

kleineren Tropfen ein erhöhter Anteil an nicht absorbiertem Licht auf den Detektor fällt. Durch das geringe Tropfenvolumen ist der Durchmesser des Tropfens geringer, so dass ein erhöhter Anteil an am Tropfen gebeugtem Licht auf den Detektor trifft.

Im letzten Schritt wurde untersucht, welchen Einfluss die Verdampfung des Tropfens auf die Extinktionsspektren hat. Dies ist für Experimente wichtig, bei denen eine Konzentrationserhöhung durch die Verdampfung erreicht werden soll. Die optischen Eigenschaften des Tropfens werden durch seine Form (ellipsoidal, kugelförmig) und seine Größe bestimmt. Zusätzlich muss die Position im Strahlengang beachtet werden, da sich der Tropfen bewegen kann und durch den Masseverlust beim Verdampfen die Position verändert wird. Da die Berücksichtigung all dieser Parameter bei der Referenzmessung schwierig ist, wurde untersucht, ob die Verwendung eines einzelnen Referenzspektrums für die quantitative Messung während der Verdampfung eines Tropfens möglich ist.

Um dies zu prüfen, wurden zwei verschiedene Systeme untersucht. Zunächst wurden Extinktionsspektren von verdampfenden Wassertropfen mit einem Referenztropfen ebenfalls aus Wasser aufgenommen, um die direkten Auswirkungen auf die Extinktionsspektren zu beobachten. Zusätzlich wurde anhand von verdampfender  $\text{KMnO}_4$ -Lösung überprüft, ob die Tropfenverdampfung einen Einfluss auf die gemessene Extinktion hat.



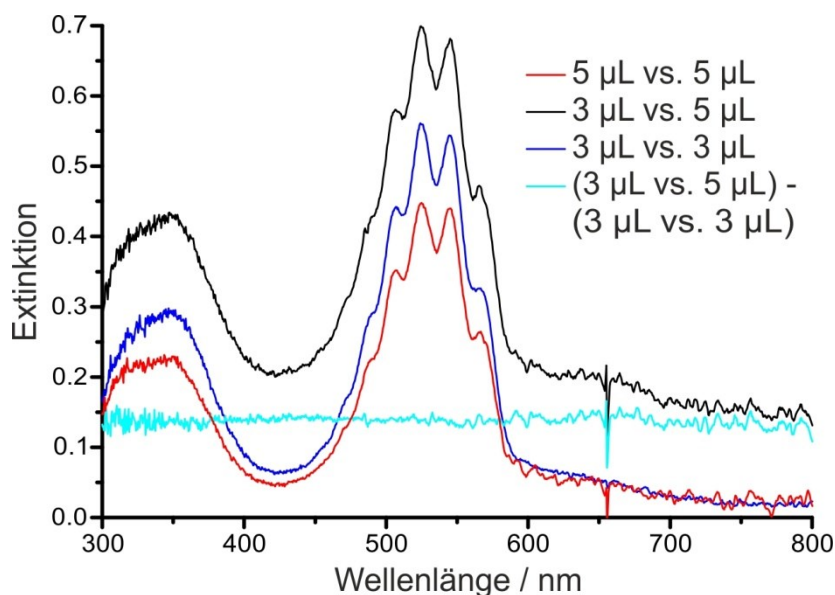
**Abbildung 3-14:** Extinktionsspektren eines Wassertropfens bei verschiedenen Tropfenvolumen gemessen gegen ein Referenzspektrum mit einem Volumen von 4 µL.

Die Absorptionsspektren von Wasser bei verschiedenen Tropfenvolumina mit einem Referenztropfen mit 4  $\mu\text{L}$  Volumen sind in Abbildung 3-14 dargestellt. Die Absorptionsspektren des verdampften Tropfens zeigen für die Volumina von 4 bis 1  $\mu\text{L}$  neben einem gleichmäßigen Anstieg der Extinktion über den gesamten Wellenlängenbereich keine weiteren Änderungen. Sind die Tropfenvolumina von Referenz und Probe gleich, so zeigt der Untergrund eine Extinktion von Null.

Der Anstieg der Extinktion bei kleineren Tropfenvolumina stimmt damit mit den Zemax-Modellierungen und der abnehmenden Lichtintensität bei kleineren Tropfendurchmessern überein. Der Tropfen wirkt näherungsweise als Kugellinse. Durch die Verkürzung des Fokus bei kleineren Tropfendurchmessern trifft ein aufgeweitetes Lichtbündel auf die Faser. Beim Verdampfen verschiebt sich der Fokus näher zum Tropfen und weitet so den Strahl an der Position der Faser weiter auf, wodurch die beobachtete Bestrahlungsstärke verringert wird.

Am Beispiel der Extinktionsspektren von Wasser (Abbildung 3-14) konnte gezeigt werden, dass die Verdampfung (in einem bestimmten Volumenbereich) einen Anstieg des Untergrundes zur Folge hat. In einem weiteren Experiment wurde ein  $\text{KMnO}_4$ -Tropfen ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) mit einem Anfangsvolumen von 5  $\mu\text{L}$  auf ein Volumen von 3  $\mu\text{L}$  verdampft. Als Referenz wurde ein Wassertropfen mit 5  $\mu\text{L}$  verwendet. Der  $\text{KMnO}_4$ -Tropfen wurde anschließend aus der Falle entfernt, es wurde ein Referenzspektrum mit einem Wassertropfen mit 3  $\mu\text{L}$  aufgenommen, die auf 3  $\mu\text{L}$  eingedampfte  $\text{KMnO}_4$ -Lösung wieder in die Falle gehängt und ein weiteres Extinktionsspektrum aufgenommen. Aus der Differenz der Extinktionsspektren des 3- $\mu\text{L}$ -Tropfens mit der Referenz von 5  $\mu\text{L}$  bzw. 3  $\mu\text{L}$  ergibt sich die Änderung durch die Verdampfung (Abbildung 3-15). Es wurde die Verdampfung von 5 auf 3  $\mu\text{L}$  untersucht, da bei 3  $\mu\text{L}$  die Extinktion von  $\text{KMnO}_4$  noch ausreichend hoch ist (Abbildung 3-13), aber der Unterschied zum Anfangsvolumen groß genug ist, um signifikante Unterschiede in den Spektren zu beobachten.





**Abbildung 3-15:** Extinktionsspektren von  $\text{KMnO}_4$ -Lösung unter verschiedenen Bedingungen: rot: 5  $\mu\text{L}$  Tropfenvolumen ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) und 5  $\mu\text{L}$  Referenzvolumen; schwarz: 3  $\mu\text{L}$  Tropfenvolumen ( $1.67 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) und 5  $\mu\text{L}$  Referenzvolumen; blau: 3  $\mu\text{L}$  Tropfenvolumen ( $1.67 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) und 3  $\mu\text{L}$  Referenzvolumen; türkis: Differenz der Spektren bei 3  $\mu\text{L}$  Tropfenvolumen.

Die Verdampfung bewirkt zwei Effekte, zum einen die Änderung der optischen Eigenschaften des Tropfens (Größe, Form, Position) und zum anderen eine Konzentrationserhöhung. Zunächst soll die Extinktion bzw. der Extinktionskoeffizient der Spektren bei 3 und 5  $\mu\text{L}$  Tropfenvolumen mit der jeweils gleich großen Referenz betrachtet werden (blau und rot in Abbildung 3-15). Hier zeigt sich, dass die gemessene Extinktion bei dem 3- $\mu\text{L}$ -Tropfen größer ist als bei dem 5- $\mu\text{L}$ -Tropfen. Dies ist verständlich, da die Konzentration um 67 % erhöht, der Durchmesser des Tropfens (der als optische Weglänge angenommen wird) aber nur um 16 % verringert wird. Wie in Abbildung 3-13 rechts dargestellt, ist der beobachtete Extinktionskoeffizient aufgrund der sich bei der Verdampfung ändernden optischen Eigenschaften des Tropfens abhängig von dessen Volumen. Es ergeben sich daher mit  $2104 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  für den 5- $\mu\text{L}$ -Tropfen und  $1874 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  für den 3- $\mu\text{L}$ -Tropfen unterschiedliche beobachtete Extinktionskoeffizienten. Diese Werte liegen über den in Abbildung 3-13 bestimmten, da hier niedrigere  $\text{KMnO}_4$ -Konzentrationen vorliegen, welche sich im linearen Bereich der Kalibriergeraden (Abbildung 3-12) befinden. Der Wert des Extinktionskoeffizienten von  $2104 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  beim 5- $\mu\text{L}$ -Tropfen zeigt, dass im levitierten Tropfen quantitative Extinktionsmessungen durchgeführt werden können. Beim Vergleich der Extinktionsspektren des 3- $\mu\text{L}$ -Tropfens mit der Referenz von 5 und 3  $\mu\text{L}$  (schwarz und türkis in Abbildung 3-15) kann der Konzentrationseffekt ausgeschlossen werden, so dass nur die Änderungen der optischen Eigenschaften betrachtet werden, welche im Spektrum durch die

Differenz der beiden Spektren dargestellt werden. Die Differenz zeigt, dass neben der Erhöhung der Untergrundabsorption um 0.15 die Absorption nicht beeinflusst wird, da die Erhöhung des Untergrunds über den gesamten Wellenlängenbereich gleich ist. Dies entspricht dem oben beschriebenen Effekt des Untergrundanstieges (vgl. Abbildung 3-10 und Abbildung 3-14). Beide Ergebnisse zeigen, dass bei der Verdampfung des Tropfens aufgrund des sich öffnenden Lichtkegels die Bestrahlungsstärke abnimmt, wodurch die Extinktion über den gesamten Wellenlängenbereich gleichmäßig ansteigt. Zudem wird bei der Verdampfung die messbare Extinktion verringert.

Für den Aufbau zur Aufnahme von Extinktionsspektren an levitierten Tropfen ergeben sich zusammenfassend folgende Schlussfolgerungen: Der Aufbau mit divergenter Beleuchtung und Detektion stellt zur Aufnahme von Extinktionsspektren den besten Kompromiss in Bezug auf Signalintensität und Empfindlichkeit gegenüber der Tropfenposition dar. Die detektierbare Extinktion liegt im Bereich von 0.01 bis 0.9 Extinktionseinheiten bei einem typischen Tropfenvolumen von 4  $\mu\text{L}$ , der dynamische Bereich reicht von 0.1 bis  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  für  $\text{KMnO}_4$ -Lösung. Mit diesem Aufbau ist zudem es möglich, Extinktionsspektren nicht nur von Tropfen einer bestimmten Größe aufzunehmen, sondern auch von verdampfenden Tropfen. Die Mindestgröße zur Aufnahme von Extinktionsspektren an levitierten Tropfen liegt bei 0.5  $\mu\text{L}$ . Aufgrund der Änderung der optischen Eigenschaften des Tropfens während des Verdampfens ist der quantitativ auswertbare Volumenbereich jedoch eingeschränkt. Die Verdampfung eines Tropfens mit einem Volumen von 5  $\mu\text{L}$  auf 2.5  $\mu\text{L}$  beträgt die Abnahme des experimentell bestimmten Extinktionskoeffizienten 10 %. Dabei wird als optische Weglänge der horizontale Durchmesser des Tropfens angenommen.

### **3.4.2 Raman-Spektroskopie**

Das realisierte System zur Messung von Raman-Streuung am levitierten Tropfen besteht aus einem Helium-Neon-Laser (633 nm, 35 mW, Melles Griot, Bensheim, Deutschland) als Anregungsquelle sowie einem Spektrometer mit CCD (Andor Spektrometer SR-303i mit CCD Andor iDus DU420-BV, Belfast, Nordirland) als Detektor. Das Spektrometer verfügt über drei verschiedene Gitter mit unterschiedlichen spektralen Eigenschaften (Tabelle 3-1). Mit der Software Andor Solis Version 4.16 wurde das Spektrometer gesteuert und die CCD ausgelesen. Das Laserlicht wurde durch einen Laserlinien-Filter (Semrock LL01-633-25, Laser 2000, Wessling, Deutschland) geleitet und anschließend auf den levitierten Tropfen fokussiert (Fokuslänge 100 mm). Das Raman-gestreute Licht wurde über dieselbe Linse

gesammelt und über einen durchbohrten Spiegel ( $\varnothing 2''$ ), einen Notch-Filter (Semrock NF03-633E-25, Laser 2000, Wessling, Deutschland) und eine weitere Fokussierlinse (Fokuslänge 100 mm) auf den Spalt (100  $\mu\text{m}$ ) des Spektrometers geleitet. Die Wellenlängenkalibrierung wurde in der Regel anhand des Raman-Spektrums von Toluol vorgenommen. Im Bereich oberhalb von  $2800\text{ cm}^{-1}$  wurden Cyclohexan, Methanol oder Ethanol zur Kalibrierung verwendet. Die Größe des Laserspots am Fokuspunkt wurde mit einem Newport LBP-1-USB Laser Beam Profiler (Irvine, USA) gemessen. Der Durchmesser des Strahls am Fokuspunkt wurde auf 50  $\mu\text{m}$  bei 80 % der Laserleistung, 85  $\mu\text{m}$  bei 50 % der Laserleistung und 130  $\mu\text{m}$  bei 13.5 % der Laserleistung bestimmt. Die Bestrahlungsstärke beträgt damit  $\sim 1426\text{ W cm}^{-1}$ . Sollte bei der Verwendung der höher auflösenden Gitter (1800 bzw. 2400 Linien  $\text{mm}^{-1}$ ) ein Spektrum über einen breiteren Bereich aufgenommen werden, so wurde das jeweilige Experiment mehrfach durchgeführt und dabei der beobachtete Bereich variiert. Die einzelnen Spektren wurden dann zu einem Spektrum kombiniert.

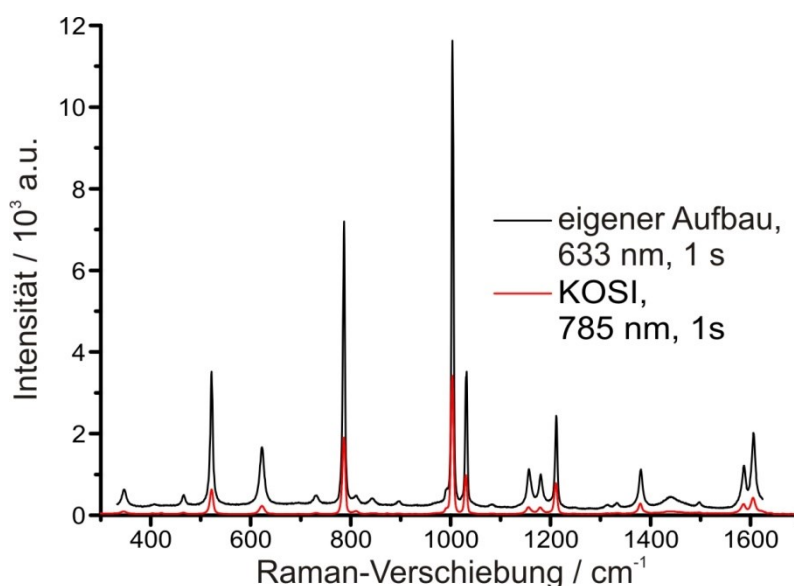
**Tabelle 3-1:** Spektrale Parameter der drei zur Verfügung stehenden Gitter.

Gitter / Linien $\text{mm}^{-1}$	300	1800	2400
Abbildung / $\text{cm}^{-1}\text{ pixel}^{-1}$	4.6	0.6	0.3
Messbarer Spektralbereich / $\text{cm}^{-1}$	$\sim 5000$	$\sim 650$	$\sim 300$
Typische Belichtungszeit / s	1–2	10	$\geq 10$

Neben der Verwendung des in dieser Arbeit realisierten optischen Aufbaus zur Detektion von Raman-gestreutem Licht bestand auch die Möglichkeit ein kommerzielles System (Kaiser Optical Systems Inc. KOSI, RamanRXN2, MR-Sonde, Gitter: 1800 Linien  $\text{mm}^{-1}$ , Ecullly, France) zu nutzen. Bei diesem System wird ein Dioden-Laser mit einer Wellenlänge von 785 nm als Anregungsquelle verwendet. Die Leistung kann im Bereich von 50–400 mW variiert werden. Der Strahldurchmesser am Fokuspunkt wurde auf  $\sim 0.5\text{ mm}$  geschätzt, was bei einer Laserleistung von 50 mW eine Bestrahlungsstärke von  $\sim 25\text{ W cm}^{-2}$  entspricht.

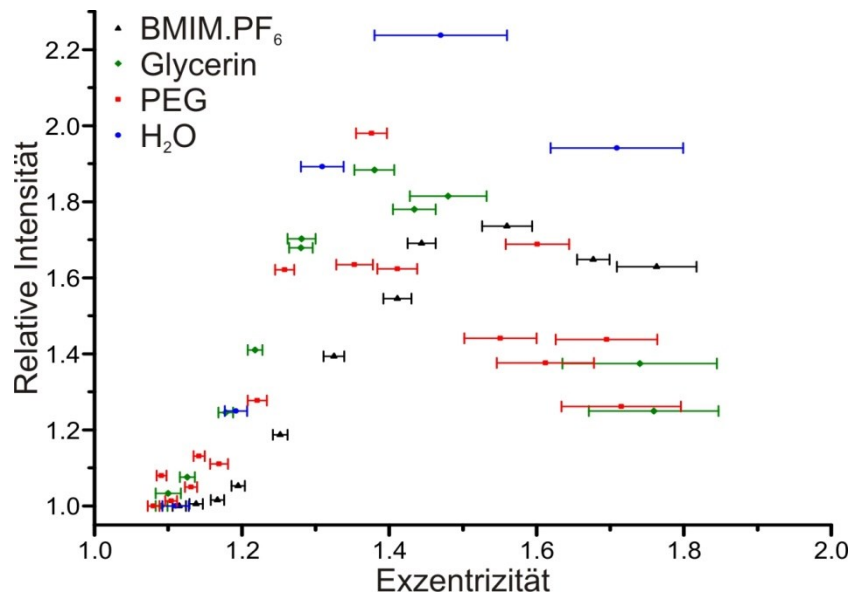
Ein Vergleich der Raman-Spektren von levitiertem Toluol (4  $\mu\text{L}$ ) gemessen mit dem eigenen Aufbau und dem Kaiser-Raman-System ist in Abbildung 3-16 dargestellt. Beide Spektren wurden jeweils bei Verwendung des Gitters mit 1800 Linien  $\text{mm}^{-1}$  und einer Belichtungszeit von 1 s aufgenommen. Aufgrund des geringeren messbaren Wellenlängenbereiches des eigenen Aufbaus bei Verwendung des Gitters mit 1800 Linien  $\text{mm}^{-1}$  wurden hier zwei

Spektren aufgenommen, eines im Bereich von  $350\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  und eines im Bereich von  $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ . Diese wurden anschließend zu einem Spektrum kombiniert. Während sich die maximalen Intensitäten der Spektren vom eigenen Aufbau und des Kaiser-Raman-Systems aufgrund der unterschiedlichen Anregungswellenlängen und Bestrahlungsstärken unterscheiden, sind die Halbwertsbreiten für das Signal bei  $1003.6\text{ cm}^{-1}$  mit  $2.1\text{ cm}^{-1}$  (eigener Aufbau) und  $3.0\text{ cm}^{-1}$  (Kaiser-Raman-System) vergleichbar.



**Abbildung 3-16:** Raman-Spektren von Toluol ( $4\text{ }\mu\text{l}$ ), welche mit unterschiedlichen Raman-Systemen gemessen wurden. Schwarz: eigener Messaufbau, Anregungswellenlänge  $633\text{ nm}$ ,  $35\text{ mW}$ ,  $1\text{ s}$ ; rot: Kaiser Optical Systems Inc. RamanRXN2, MR-Sonde, Anregungswellenlänge  $785\text{ nm}$ ,  $50\text{ mW}$ ,  $1\text{ s}$ .

Zunächst wurde untersucht, welchen Einfluss die Tropfenform auf das Raman-Signal hat. Dazu wurden verschiedene Substanzen (1-Butyl-3-methylimidazolium-Hexafluorophosphat, Glycerin, Polyethylenglykol, Wasser) levitiert und während kontinuierlicher Spektrenaufnahme die Form des levitierten Tropfens über die Stärke des Ultraschallfeldes variiert. Als Maß für die Form des Tropfens wurde hier die Exzentrizität gewählt. Die Exzentrizität gibt das Verhältnis der Breite zur Höhe des Ellipsoiden an, bei Werten  $<1$  handelt es sich um ein prolates Ellipsoid, bei  $1$  um eine Kugel und bei  $>1$  um ein oblates Ellipsoid. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde die Raman-Intensität für jede Substanz auf die Raman-Intensität des Tropfens mit der niedrigsten Exzentrizität normiert. Die relativen Raman-Intensitäten in Abhängigkeit der Exzentrizität sind in Abbildung 3-17 dargestellt. Die Werte der Exzentrizität wurden jeweils über einen Zeitraum im Bereich von  $30$  bis  $60\text{ s}$  gemittelt.



**Abbildung 3-17:** Auftragung der relativen Raman-Intensitäten gegenüber der Exzentrität (Breite/Höhe) des levitierten Tropfens für die vier Substanzen 1-Butyl-3-methylimidazolium-Hexafluorophosphat (BMIM.PF<sub>6</sub>, schwarz), Glycerin (grün), Polyethylenglykol (PEG, rot) und Wasser (blau).

Die Intensität des Raman-Signals weist bei allen vier untersuchten Substanzen einen nicht-linearen Zusammenhang mit der Exzentrität des Tropfens auf (Abbildung 3-17). Ausgehend von einem annähernd kugelförmigen Tropfen (Exzentrität  $\sim 1$ ) nimmt die relative Raman-Intensität mit steigender Exzentrität zu. Bei einer Exzentrität im Bereich von 1.4–1.6 weist die relative Raman-Intensität ein Maximum auf und fällt bei noch höherer Exzentrität wieder ab. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der Veränderung der optischen Eigenschaften des Tropfens während der Formänderung. Der Effekt der steigenden relativen Raman-Intensität wurde von Esen *et al.* im Bereich der Exzentrität von 1.0 bis 1.6 ebenfalls beobachtet, eine höhere Exzentrität wurde nicht untersucht.<sup>49</sup> Die Exzentrität von wässrigen Tropfen liegt bei typischen Einstellungen des Ultraschallfeldes der Falle im Bereich von 1.2–1.3, d.h., dass die Raman-Intensität gegenüber kugelförmigen Tropfen gleichen Volumens verstärkt ist. Tuckermann *et al.*<sup>83</sup> haben zudem beobachtet, dass die detektierte Raman-Intensität von der Position des Laser-Fokus im Tropfen abhängt. Die höchste Raman-Intensität wurde beobachtet, wenn der Fokus im Mittelpunkt des Tropfens lag. Eine seitliche Auslenkung führt zu einer Verringerung der Raman-Intensität. Bei der vertikalen Auslenkung wurde hingegen die höchste Raman-Intensität bei einem Laserfokus ober- oder unterhalb der Tropfenmitte detektiert.

In dieser Arbeit wurde die Position des Laser-Fokus im Tropfen anhand der Raman-Intensität optimiert. Da der Dampfdruck der untersuchten Substanzen mit Ausnahme von Wasser sehr

gering ist, konnte die Tropfenform über einen langen Zeitraum bei konstantem Tropfenvolumen variiert werden. In vielen Fällen werden hingegen Lösungsmittel mit einem hohen Dampfdruck verwendet, so dass die Verdampfung mit zu berücksichtigen ist. Die durch die Verdampfung hervorgerufene Verringerung des Tropfenvolumens führt zu einer Formänderung des Tropfens. Eine Anpassung der Tropfenform über die Stärke des Ultraschallfeldes ist aber in der Praxis nur eingeschränkt möglich, da dadurch die Stabilität des Tropfens in der Falle verändert wird. Zusätzlich ändert sich die vertikale Position des Tropfens in der Falle während des Verdampfens aufgrund der abnehmenden Masse des Tropfens.

### **3.4.3 Fluoreszenzspektroskopie**

In dieser Arbeit wurde neben der UV/Vis-Absorptions-Spektroskopie und der Raman-Streuung auch Fluoreszenz-Spektroskopie im levitierten Tropfen durchgeführt. Zur Fluoreszenz-Anregung wurde derselbe Helium-Neon-Laser verwendet wie bei der Raman-Streuung (633 nm, 35 mW, Melles Griot, Bensheim, Deutschland). Zur Detektion der Fluoreszenz wurden die beiden vorhandenen Spektrometer genutzt.

Zunächst wurde der Aufbau zur Detektion der Raman-Streuung (Andor Spektrometer SR-303i mit CCD Andor iDus DU420-BV, Belfast, Nordirland) für die Fluoreszenz-Messungen verwendet. Dabei wurde die Fluoreszenz in einer 180°-Rückstreu-Geometrie gemessen. Der Laser wurde mit einer Fokussierlinse ( $f = 100$  mm) auf den Tropfen fokussiert. Über dieselbe Linse wurde das Fluoreszenz-Licht gesammelt. Es wurden zwei Neutralsdichte-Filter (Absorptionsfilter  $OD = 0.3$ ; Reflexionsfilter  $OD = 0.4$ ) in den Strahlengang gebracht, um sowohl das anregende Laserlicht als auch die Fluoreszenz abzuschwächen. Das Licht wurde über einen durchbohrten Spiegel und eine Fokussierlinse ( $f = 100$  mm) auf den Eingangsspalt des Spektrometers fokussiert, der auf  $10\text{ }\mu\text{m}$  eingestellt wurde. Ferner wurde ein Shutter zwischen Laser und Laserlinien-Filter installiert, damit der Tropfen nicht kontinuierlich beleuchtet wird, um Photobleichung zu vermeiden. Der Shutter wurde nur während der Spektrenaufnahme geöffnet. Die Spektren wurden aus 100 gemittelten Spektren mit Belichtungszeit von je  $10\text{ }\mu\text{s}$  aufgenommen. Kalibriert wurde das Spektrometer mit Hilfe einer Quecksilber-Lampe (Newport 6035, Irvine, USA).

Neben der Detektion in der 180°-Rückstreu-Geometrie wurde bei den Experimenten zur Bestimmung der Fluoreszenz-Quantenausbeute in Analogie zu kommerziellen Fluoreszenz-Spektrometern in seitlicher 90°-Beobachtungsgeometrie gemessen. Zur Anregung wurde der

gleiche Aufbau wie bei der Detektion in 180°-Rückstreu-Geometrie verwendet, jedoch keine Neutraldichtefilter verwendet. Das Fluoreszenz-Licht wurde von einer im 90°-Winkel zur Anregung positionierten Fokussierlinse ( $f = 100$  mm) gesammelt, durch einen Langpass-Kanten-Filter (SEM-LP02-633RE-25) geleitet und von einer weiteren Fokussierlinse ( $f = 75$  mm) in eine optische Faser (Quarz, Durchmesser: 600  $\mu\text{m}$ , Numerische Apertur 0.12) gebündelt. Zur Detektion wurde hierbei der Aufbau zur Detektion der UV/Vis-Absorption verwendet (Andor SR-163 mit Gitter 300 Linien  $\text{mm}^{-1}$ , Blaze 500 nm; Andor iDus DU420A-BU, Belfast, Nordirland). Die Spektren wurden aus 500 gemittelten Spektren mit einer Belichtungszeit von je 100  $\mu\text{s}$  aufgenommen und über 10 Tropfen (4  $\mu\text{L}$ ) gemittelt.

### 3.4.4 Röntgenkleinwinkelstreuung

Röntgen-Kleinwinkel-Messungen wurden *in situ* an der  $\mu\text{Spot}$ -Beamline am BESSY II (Helmholtz-Zentrum Berlin, Deutschland) durchgeführt. Die Strahlenergie betrug 12.4 kV bei einer Wellenlänge von 1.0 Å. Die Spektren wurden in Intervallen von 90 s aufgenommen, von denen die Belichtungszeit 60 s und die Auslesezeit 30 s betrug. Für vergleichende SAXS-Messungen von Proben außerhalb der Ultraschallfalle wurde ein SAXSess (Anton Paar, Graz, Österreich) verwendet. Als Anregungsquelle wurde die Cu- $K_\alpha$ -Emissionslinie verwendet (1.5406 Å, 40 kV). Die Streukurven wurden mit der Software IGOR PRO mit dem SANS Analyse-Toolkit v6.02 angepasst.

## 3.5 Externe Messungen

In diesem Kapitel werden die Analyse-Methoden vorgestellt, die als Vergleichsmessungen nicht am levitierten Tropfen durchgeführt wurden. Dazu zählen die dynamische Lichtstreuung (DLS), die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM), UV/Vis-Absorption in Küvetten und Infrarot-Absorptionsmessungen.

### 3.5.1 Dynamische Lichtstreuung

Die Methode der dynamischen Lichtstreuung (engl. *dynamic light scattering*, DLS) dient zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius von Partikeln wie Proteinen, Polymeren, Mizellen oder Nanopartikeln in Lösung.<sup>214</sup> Die Methode kann auch eingesetzt werden, um das  $\zeta$ -Potential der Partikel zu bestimmen. Bei der Messung der dynamischen Lichtstreuung wird die zu untersuchende Probe von einer Seite mit einem Laser bestrahlt, da Laserlicht nicht nur monochromatisch sondern auch kohärent ist. Das eingestrahlte Licht wird von der Probe

elastisch in jede Raumrichtung gestreut (Rayleigh-Streuung).<sup>214</sup> Die Brown'sche Molekularbewegung führt dazu, dass sich die Abstände zwischen den Streuzentren ständig ändern, wodurch ständig neue Interferenzzentren entstehen. Dies und die Verwendung von kohärentem Licht sorgen für eine zeitliche Fluktuation der Streulichtintensität bei einem bestimmten Winkel.<sup>214</sup> Die Fluktuationen hängen von der Geschwindigkeit ab, mit der sich die Partikel in der Lösung bewegen. Aus der Geschwindigkeit kann für die Partikel der Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmt werden. Über die Stokes-Einstein-Beziehung lässt sich dann der hydrodynamische Radius  $R_H$  der Partikel bestimmen:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta R_H}, \quad (7)$$

wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $\eta$  die Beweglichkeit der Partikel darstellen.<sup>214</sup> Die dynamischen Kenngrößen der Partikel werden mit Hilfe einer Autokorrelationsfunktion ermittelt. Aus dem Abfall der Autokorrelationsfunktion ergibt sich direkt der Diffusionskoeffizient.<sup>214</sup> Ist die Viskosität des Lösungsmittels bekannt, kann mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung der hydrodynamische Radius  $R_H$  der Partikel bestimmt werden. Durch Anlegen und Variation eines elektrischen Feldes kann das  $\zeta$ -Potential der Partikel ermittelt werden.

Für die DLS-Messungen wurde ein Nano Series Nano ZS (Malvern Instruments, Herrenberg, Deutschland) verwendet. Jede Messung bestand aus drei Messreihen à 20 Einzelmessungen. Eine Einzelmessung hatte eine Messzeit von 10 s. Die DLS-Messungen wurden in PMMA-Küvetten mit einem Volumen von 1500  $\mu\text{L}$  durchgeführt. Bei den Messungen des Zeta-Potentials wurden Polycarbonat-Küvetten DTS1061 von Malvern verwendet. Die Streukurven wurden mit der Software Malvern Instruments Zetasizer Software Version 6.01 angepasst.

### 3.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (engl. *transmission electron microscopy*, TEM) ist eine Methode zur direkten Abbildung von nanoskaligen Objekten.<sup>215</sup> Dabei wird das abzubildende Objekt von beschleunigten Elektronen durchstrahlt, welche an den Atomkernen der Probe gestreut und über ein Objektiv refokussiert und anschließend auf einer CCD oder einem Leuchtschirm abgebildet werden.<sup>215</sup> Die Auflösung eines Mikroskops ist nach Abbé von der Wellenlänge des verwendeten Lichts abhängig. Die Verwendung von Elektronen als Strahlungsquelle ist aufgrund ihrer kleineren Wellenlänge gegenüber sichtbarem Licht vorteilhaft. Je nach Beschleunigungsspannung liegen ihre Wellenlängen im Bereich von 0.87–



8.7 pm (1000–100 kV). Aufgrund von sphärischer Aberration beträgt die Verbesserung der Auflösung anstatt 5 nur bis zu 4 Größenordnungen gegenüber einem Lichtmikroskop.<sup>215</sup> Da bei der Transmissionselektronen-Mikroskopie nur Ausschnitte der jeweiligen Probe betrachtet werden, sind die daraus erhaltenen Aussagen nicht zwingend für die ganze Probe repräsentativ.

Es wurden jeweils 2 µL kolloidaler Lösung auf einem Kupfer-Gitter aufgebracht und staubfrei an Luft getrocknet. Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem Jeol JEM2200FS bei 200 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen.

### **3.5.3 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie**

UV/Vis-Vergleichsmessungen wurden mit einem Jasco V-670 Doppelstrahl-Photometer (Gross-Umstadt, Deutschland) aufgenommen. Dabei wurden Quarz-Küvetten (Hellma 105.201-QS, Müllheim, Deutschland) mit einem Volumen von 100 µL und einer optischen Weglänge von 10 mm verwendet. Zur Steuerung des Spektrometers und zur Spektrenaufnahme wurde die Software jasco Spectra Manager Version 2 verwendet.

### **3.5.4 Infrarot-Absorptionsspektroskopie**

Für Infrarot-Absorptionsmessungen wurde ein Equinox 55 (Bruker, Ettlingen, Deutschland) mit einem DTGS-Detektor verwendet. Die Messungen wurden kapillar ausgeführt, d.h. die Substanz befand sich als dünner Film zwischen zwei KBr-Scheiben. Die Schichtdicke war dabei unbestimmt. Der Messbereich reichte im mittleren Infrarot von 4000–400 cm<sup>-1</sup>. Es wurde über je 32 Scans gemittelt, wobei die Auflösung auf 2 cm<sup>-1</sup> eingestellt wurde.

## **3.6 Verwendete Chemikalien**

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3-2 aufgeführt und wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Aufbereitung eingesetzt. Die Reinheitsangaben entsprechen den Herstellerangaben.

**Tabelle 3-2:** Verwendete Chemikalien.

<i>Chemikalie</i>	<i>Reinheitsgrad/Spezifikation</i>	<i>Hersteller</i>
Adenin	99 %	Fluka
1-Butyl-3-Methylimidazolium-Hexafluorophosphat	zur Synthese	Merck KGaA
1-Butyl-3-Methylimidazolium-Methylsulfat	zur Synthese	Merck KGaA
1-Butyl-3-Methylimidazolium-Tetrafluoroborat	zur Synthese	Merck KGaA
Dy681		Dyomics GmbH
Ethanol	zur Analyse	Merck KGaA
1-Ethyl-3-Methylimidazolium-Ethylsulfat	$\geq 98 \%$	Merck KGaA
1-Ethyl-3-Methylimidazolium-Methylsulfat	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Glycerin	wasserfrei	AppliChem GmbH
Hydroxylamin Hydrochlorid	99.5 %	AppliChem GmbH
Kaliumiodid	$> 99 \%$	Fluka
Kaliumpermanganat	$> 99 \%$	Merck KGaA
1-Methylimidazol	zur Synthese	Merck KGaA
Natriumborhydrid	96 %	AppliChem GmbH
Natriumchlorid	99.99 %	Merck
Natriumhydroxid	99 %	AppliChem GmbH
Polyethylenglycol (PEG-200)		AppliChem GmbH
4,4',4'',4'''-(Porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis(benzensulfonsäure)	$\geq 95 \%$	Fluka
Rhodamin6G		Aldrich
Silbernitrat	99.8 %	AppliChem GmbH
Stickstoff	99.999 %	Air Liquide GmbH
Tetrachlorgoldsäure Trihydrat	mind. 49 % Gehalt(Au)	AppliChem GmbH
Toluol	picograde	
Wasser	deionisiert, 18.2 M $\Omega$ cm	

## 4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente sowie deren Ergebnisse dargelegt und diskutiert. Dabei werden zunächst die Experimente vorgestellt, bei denen die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie genutzt wurde, um anhand verschiedener chemischer Reaktionen zu analysieren, ob das Ultraschallfeld der Ultraschallfalle einen Einfluss auf Prozesse im levitierten Tropfen hat. Weiterhin wurde die konzentrationsabhängige Dimerisierung von Farbstoffen sowie deren Fluoreszenzspektren im levitierten Tropfen untersucht. Im Kapitel 4.2 werden schwingungsspektroskopische Untersuchungen zu Wechselwirkungen von ionischen Flüssigkeiten mit Wasser unter Verwendung der Raman-Streuung beschrieben. Im letzten Teil wird auf die Kombination von Raman-Streuung und UV/Vis-Spektroskopie zu Untersuchung der Erzeugung von Silber-Nanopartikeln und deren Anwendung in der oberflächenverstärkten Raman-Streuung sowohl im wässrigen Medium als auch in ionischen Flüssigkeiten eingegangen.

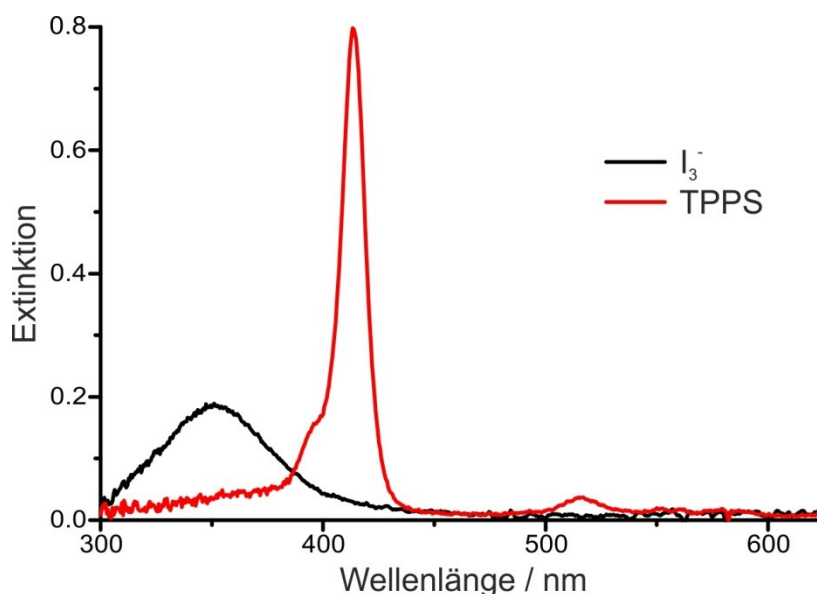
### 4.1 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Zunächst wurde untersucht, ob das Ultraschallfeld der Falle einen Einfluss auf den Tropfen hat. Dazu wurden zwei chemische Reaktionen ausgewählt, die durch Ultraschall induziert werden.<sup>118</sup> Bei der Oxidation von Iodid zu Iod kann die Ausbildung einer Absorptionsbande photometrisch beobachtet werden, bei der Zersetzung von TPPS (4,4',4'',4'''-(Porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis(benzensulfonsäure)) deren Abnahme. Der Vergleich der Experimente im levitierten Tropfen zum hängenden Tropfen erlaubt einen Rückschluss auf den Einfluss des Ultraschallfeldes auf levitierte Tropfen.

Weiterhin wurde die Dimerisierung eines Farbstoffes aufgrund der Konzentrationsänderung durch die Verdampfung des Lösungsmittels untersucht und daraus die Dimerisierungskonstante bestimmt. Die Dimerisierung von Farbstoffen stellt einen wichtigen Aspekt bei der Charakterisierung eines Farbstoffes dar, da sich dadurch die spektralen und photo-physikalischen Eigenschaften des Farbstoffes verändern können.<sup>216</sup> Zusätzlich wurde die Fluoreszenz des Farbstoffes in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht und die relative Quantenausbeute eines Farbstoffes bestimmt.

#### 4.1.1 Charakterisierung der Falle mittels Dosimetrie

Bei der akustischen Levitation wird durch ein intensives Ultraschallfeld die Schwerkraft kompensiert. Daher stellt sich die Frage, ob dieses Ultraschallfeld einen Einfluss auf den levitierten Tropfen oder darin gelöste Substanzen hat. In dieser Arbeit wurden indirekte Verfahren angewendet, um die effektive Schallleistung zu bestimmen. Direkte Messungen der Schallleistung in der Falle und insbesondere in einem levitierten Tropfen sind aufgrund der benötigten geringen Abmessungen eines Sensors schwierig. Hinzu kommt die vermutlich geringe Intensität, so dass ein geeigneter Sensor nicht nur klein, sondern auch besonders empfindlich sein müsste. Als sonochemische Reaktionen wurden die Oxidation von Iodid zu Iod sowie die Zersetzung von TPPS im levitierten Tropfen als chemisches Dosimeter gewählt. Diese Reaktionen wurden auch in einem hängenden Tropfen ohne Einfluss eines Ultraschallfeldes untersucht, um ein Vergleichssystem bezüglich des Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses zu charakterisieren.

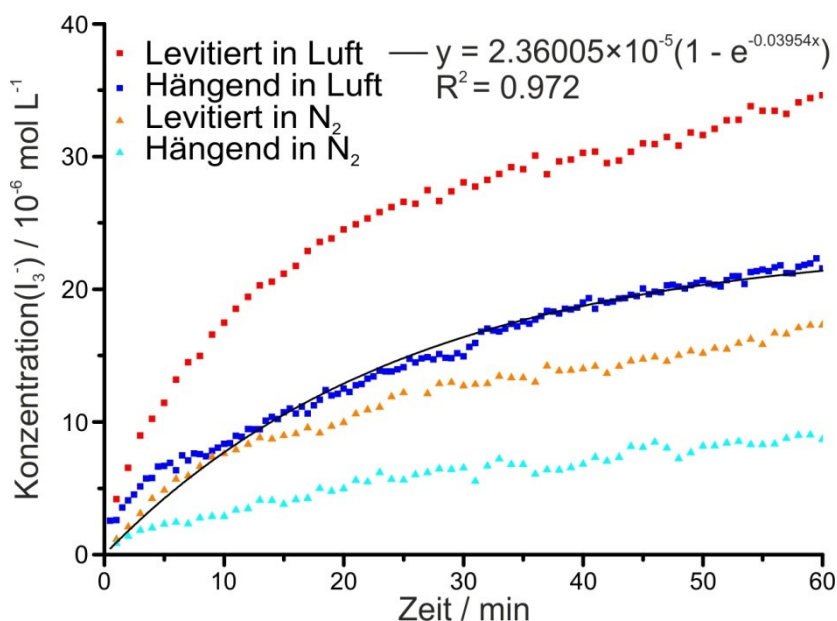


**Abbildung 4-1:** Exemplarische Extinktionsspektren von  $I_3^-$ -haltiger KI-Lösung ( $0.6 \text{ mol L}^{-1}$ , schwarz) sowie von TPPS-Lösung ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , rot).

Die Konzentration des gebildeten  $I_3^-$ -Komplexes wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie anhand der für  $I_3^-$  typischen Absorptionsbande bei  $352 \text{ nm}^{127}$  bestimmt ( $\epsilon(352 \text{ nm}) = 26.4 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>114</sup> (Abbildung 4-1). Zur Charakterisierung der Zersetzung von TPPS wird die Abnahme der Absorptionsbande bei  $412 \text{ nm}$  ( $\epsilon(412 \text{ nm}) = 418 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet (Abbildung 4-1).<sup>115</sup> Aus dem Intensitäts-

verhältnis der Absorptionsbande zu Beginn und am Ende des Experimentes kann das Zersetzungs-Verhältnis  $R_{TPPS}$  bestimmt werden.<sup>116</sup>

Die beiden dosimetrischen Reaktionen zur Charakterisierung des Ultraschalleinflusses wurden je eine Stunde lang entweder im levitierten Tropfen, d.h. mit dem Ultraschalleinfluss, oder im hängenden Tropfen, d.h. ohne Ultraschall, durchgeführt. Bei der Durchführung in Abwesenheit von Ultraschall wurde die in Abbildung 3-2 dargestellte Vorrichtung verwendet. Dabei handelt es sich um eine Eppendorf-Pipettenspitze (0.5–10  $\mu\text{L}$ ), welche auf  $\sim 1\text{ cm}$  gekürzt und deren Öffnung mit einer Heißluftpistole zugeschmolzen wurde. Diese wurde dann an der Sonotrode angebracht, so dass sich der hängende Tropfen an der gleichen Position befand wie der levitierte Tropfen. Alle Reaktionen wurden im Dunklen durchgeführt, um eine Photoinduktion der Reaktionen auszuschließen. Bei der Oxidationsreaktion von KI wurde zusätzlich der Einfluss der Atmosphäre untersucht, dazu wurden die Reaktionen sowohl in Luft als auch in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Die Zersetzungsreaktionen von TPPS wurden nur im  $\text{N}_2$ -Gasstrom durchgeführt.



**Abbildung 4-2:**  $\text{I}_3^-$ -Konzentrationsverläufe bei verschiedenen Versuchsbedingungen: rot: Levitation in Luft; blau: hängender Tropfen in Luft; orange: Levitation in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre; türkis: hängender Tropfen in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre; schwarz: Anpassung des  $\text{I}_3^-$ -Konzentrationsverlaufs des hängenden Tropfens in Luft.

In Abbildung 4-2 sind die zeitlichen Konzentrationsverläufe von  $\text{I}_3^-$  dargestellt. Bei allen untersuchten Bedingungen kommt es zur Bildung von  $\text{I}_3^-$ , die Menge des gebildeten  $\text{I}_3^-$  unterscheidet sich aber in Abhängigkeit der gewählten Versuchsparameter. Der Konzentrationsverlauf des in Luft hängenden Tropfens (Abbildung 4-2 blau) wurde

exemplarisch an die Funktion  $c(I_3^-) = a(1 - e^{-kt})$  angepasst, welche den zeitlichen Verlauf der Bildung eines Produkts bei einer Reaktion 1. Ordnung beschreibt. Aufgrund der Übereinstimmung kann angenommen werden, dass es sich bei der  $I_3^-$ -Bildung um eine Reaktion 1. Ordnung handelt. In Tabelle 4-1 sind die  $I_3^-$ -Konzentrationen nach jeweils einer Stunde Versuchsdurchführung aufgeführt. Die höchste Konzentration im levitierten Tropfen wurde unter Luft-Atmosphäre detektiert. Unter  $N_2$ -Atmosphäre wurden deutlich geringere Konzentrationen beim levitierten Tropfen und beim hängenden Tropfen bestimmt. Die gebildete Konzentration an  $I_3^-$  im levitierten Tropfen ist jeweils etwa doppelt so groß wie im hängenden Tropfen. Der gleiche Faktor ergibt sich beim Vergleich der Durchführung in Luft mit der  $N_2$ -Atmosphäre.

**Tabelle 4-1:**  $I_3^-$ -Konzentrationen nach 1 h Reaktionszeit im hängenden und levitierten Tropfen (4  $\mu$ L) unter Luft- bzw.  $N_2$ -Atmosphäre.

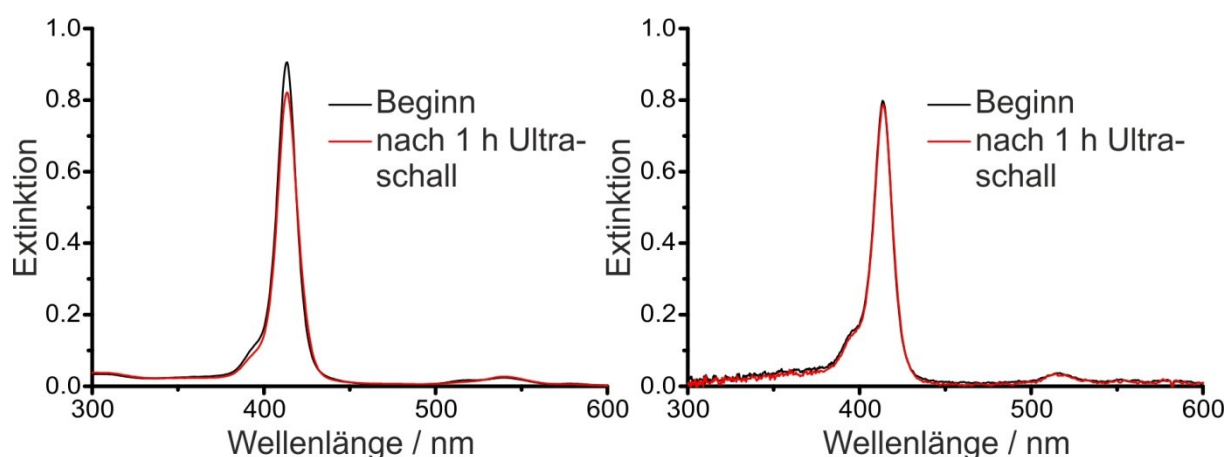
Tropfen	$N_2$		Luft	
	Hängend	Levitiert	Hängend	Levitiert
Konzentration ( $I_3^-$ ) / $10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup>	9	17	22	35

Die beobachteten  $I_3^-$ -Konzentrationen zeigen, dass die Reaktion vom Vorhandensein von Sauerstoff in der Atmosphäre begünstigt wird. Dieses Verhalten stimmt mit Beobachtungen aus der Literatur überein.<sup>127</sup> Weiterhin zeigen die Konzentrationen an gebildetem  $I_3^-$ , dass bei der beobachteten Reaktion ein Einfluss des akustischen Levitators vorhanden ist. Im levitierten Tropfen wird sowohl in Luft als auch in  $N_2$ -Atmosphäre eine höhere Menge an  $I_3^-$  gebildet. Die stehende Welle, die zur akustischen Levitation benötigt wird, erzeugt oberhalb und unterhalb des Tropfens konzentrische Strömungen, welche dafür sorgen, dass der levitierte Tropfen ebenfalls interne Strömungen aufweist.<sup>30,217</sup> Somit wird der levitierte Tropfen ständig durchmischt. Eine derartige Durchmischung ist beim hängenden Tropfen nicht vorhanden. So kann nicht nur das direkte Ultraschallfeld mit dem Auftreten von Kavitäten für den erhöhten Umsatz verantwortlich sein, sondern auch der indirekte Einfluss des Ultraschallfeldes durch die stärkere Durchmischung im levitierten Tropfen. Bei beiden Experimenten mit levitiertem und hängenden Tropfen wurde die Verdampfung durch periodische Injektion von Lösungsmittel ausgeglichen. Diese trägt ebenfalls zur Durchmischung der Tropfen bei. Dieser Effekt kann aber vernachlässigt werden, da er in allen Experimenten vorhanden ist.

Um die ermittelten Konzentrationen an  $\text{I}_3^-$  besser einordnen zu können, wurden Vergleichsexperimente in einem größeren Maßstab (50 mL) mit einem Ultraschallstab (Hielscher Ultraschall-Technologie, UP200S, S3 Mikrospitze 3, Spitzendurchmesser 3 mm, 24 kHz, max. Amplitude 210  $\mu\text{m}$ , Schallleistungsdichte 460  $\text{W}/\text{cm}^2$ ) als Schallquelle durchgeführt und die Effizienz dieses Aufbaus mit der der Falle verglichen. Zunächst wurde jedoch die effektive Leistung des Ultraschallstabes über den Temperaturanstieg über 5 min von Wasser kalorimetrisch bestimmt. Die effektive Leistung beträgt 12.5 W. Die Beschallung der Lösung wurde zwölfmal in Intervallen von 5 min durchgeführt, was einer Gesamt-Beschallungszeit von 60 min entspricht. Zur Probenahme von jeweils 100  $\mu\text{L}$  Lösung wurde die Beschallung kurz unterbrochen. Es wurde die gleiche Ausgangskonzentration ( $0.6 \text{ mol L}^{-1}$ ) eingesetzt wie in den Experimenten mit levitierten bzw. hängenden Tropfen. Anhand der Extinktionsspektren wurde die Konzentration von  $\text{I}_3^-$  nach 30 min auf  $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  und nach 60 min auf  $7.4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  bestimmt. Anhand der  $\text{I}_3^-$ -Konzentrationen und der effektiven Leistung kann die Ausbeute an  $\text{I}_3^-$  bezogen auf die eingesetzte Energie (= Effizienz) errechnet werden. Die Ausbeute an  $\text{I}_3^-$  bei der Verwendung des Ultraschallstabes liegt bei  $8.2 \times 10^{-12} \text{ mol J}^{-1}$  nach 60 min. Im Vergleich zu Werten im Bereich von  $10^{-9}$ – $10^{-11} \text{ mol J}^{-1}$ , welche für verschiedene Ultraschallreaktoren bestimmt wurden<sup>118,119,128</sup>, zeigen die hier bestimmten Werte eine geringere Effizienz. Die niedrige Ausbeute lässt sich mit der Frequenz des Ultraschallstabes von 24 kHz begründen, da die Oxidation von KI hier eine geringere Effizienz aufweist.<sup>131</sup>

Die Bestimmung der Ausbeute von  $\text{I}_3^-$  bezogen auf die eingesetzte Energie für die Ultraschallfalle gestaltet sich dagegen schwieriger, da die Bestimmung der effektiven, auf den Tropfen wirkenden Leistung nicht direkt möglich ist. Die effektive Leistung wurde daher anhand von einer angenommenen Übertragungseffizienz von 1 % der Ausgangsleistung auf 0.05 W geschätzt. Daraus ergibt sich mit der  $\text{I}_3^-$ -Konzentration nach 1 h im levitierten Tropfen unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre (Tabelle 4-1) eine Ausbeute von  $\text{I}_3^-$  bezogen auf die eingesetzte Energie von  $3.8 \times 10^{-13} \text{ mol J}^{-1}$ . In Anbetracht der Tatsache, dass die KI-Lösung in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre auch ohne Ultraschall reagiert, ist der Einfluss des Ultraschalls mit der Differenz zwischen den  $\text{I}_3^-$ -Konzentrationen von levitierten und hängenden Tropfen in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre (Tabelle 4-1) zu beziffern. Die anhand der Differenz der beiden Konzentrationen ( $8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) bestimmte Effizienz von  $1.8 \times 10^{-13} \text{ mol J}^{-1}$  liegt 2–4 Größenordnungen unter den zum Vergleich herangezogenen Literaturwerten für Ultraschallreaktoren.<sup>118,119,128</sup> Dieser Vergleich spricht für einen sehr geringen Einfluss des Ultraschalls auf den levitierten Tropfen.

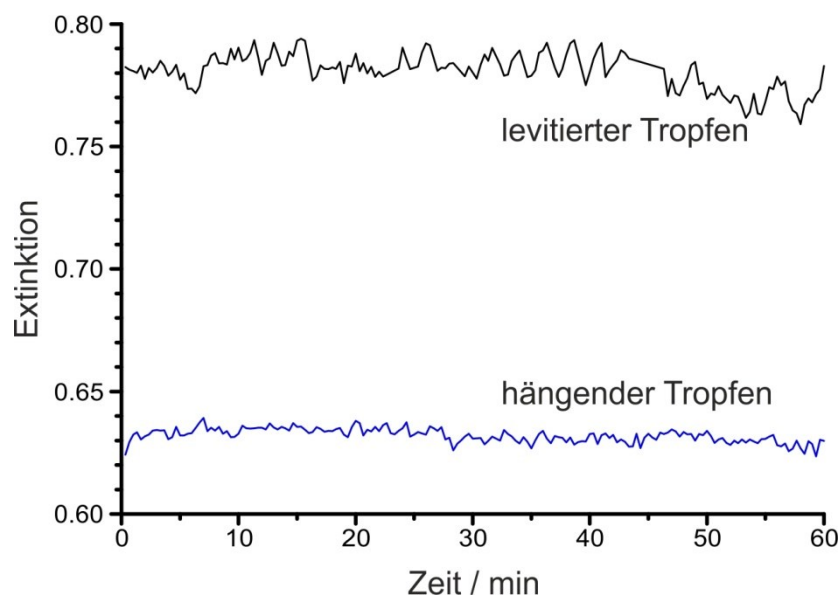
In einem weiteren Experiment wurde die Zersetzungsreaktion von TPPS als chemisches Dosimeter angewendet. Die Reaktion wurde sowohl im hängenden als auch im levitierten Tropfen durchgeführt, sowie zur weiteren Überprüfung auch in einem Ultraschallbad. Um einen möglichen Einfluss des Luftsauerstoffs auszuschließen, wurde der  $N_2$ -Gasstrom um den Tropfen herum angewendet. Die Reaktionszeit wurde auf eine Stunde angesetzt. Während in den Experimenten am Tropfen kontinuierlich Extinktionsspektren aufgenommen werden konnten, wurde bei der Durchführung im Ultraschallbad ein Absorptionsspektrum zu Beginn und eines am Ende der Reaktion aufgenommen (Abbildung 4-3).



**Abbildung 4-3:** Extinktionsspektren von TPPS vor (schwarz) und nach (rot) 1 h Ultraschall im Ultraschallbad ( $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , links) und im levitierten Tropfen ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , rechts).

In Abbildung 4-3 sind die UV/Vis-Extinktionsspektren von TPPS vor und nach jeweils 1 h im Ultraschallbad (links) und im levitierten Tropfen dargestellt (rechts). Bei der Ultraschallbehandlung im Ultraschallbad erkennt man eine Abnahme der Intensität der Absorptionsbande nach einer Stunde, im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Spektren vom levitierten Tropfen nicht. In den zeitlichen Verläufen der Extinktionen am Maximum der Bande für den levitierten und den hängenden Tropfen (Abbildung 4-4) erkennt man ebenfalls keine Änderung. Der Unterschied der Extinktion zwischen levitiertem und hängenden Tropfen ist mit der unterschiedlichen Geometrie der beiden Tropfen zu erklären. Während der levitierte Tropfen durch ein abgeflachtes Ellipsoid dargestellt werden kann, wird der hängende Tropfen durch einen gestreckten Ellipsoiden repräsentiert. Daher ergeben sich trotz gleicher Volumina unterschiedliche optische Eigenschaften. Das optische Messsystem wurde auf den levitierten Tropfen optimiert, der hängende Tropfen als vergleichbares Probensystem ohne Ultraschalleinfluss zum Vergleich herangezogen.





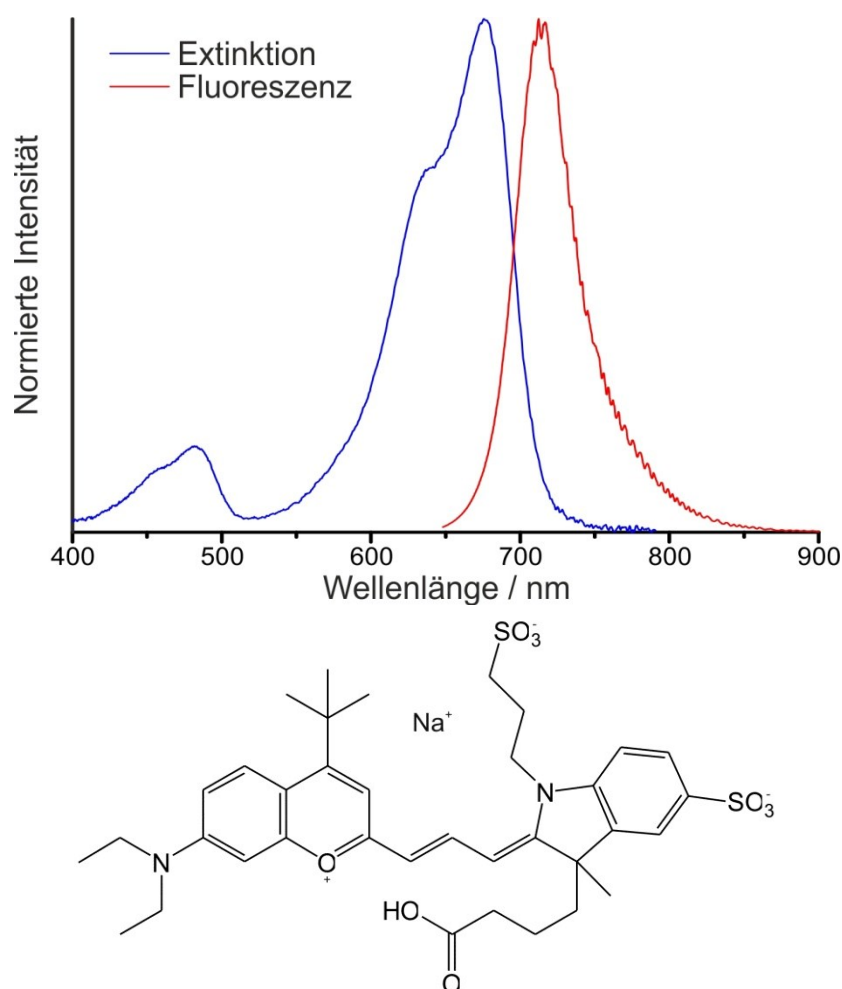
**Abbildung 4-4:** Zeitliche Verläufe der Mittelwerte aus zwei Messungen der Extinktion am Maximum der Absorptionsbande von TPPS ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) für den levitierten und den hängenden Tropfen.

Anhand der Intensität der Extinktionsbande von TPPS zu Beginn und am Ende der Ultraschallbehandlung kann das Zersetzungsverhältnis  $R_{TPPS} = I_{\text{Ende}}/I_{\text{Anfang}}$  bestimmt werden.<sup>116</sup> Für die Durchführung im Ultraschallbad liegt der Wert bei 9 %, beim levitierten Tropfen bei 1.6 % und beim hängenden Tropfen bei 1 %, und somit im Bereich der relativen Standardabweichung, welche ebenfalls bei 1.6 % liegt (Kapitel 3.4.1).

Sowohl im hängenden Tropfen als auch im levitierten Tropfen (= Ultraschalleinfluss) tritt somit keine Zersetzung von TPPS auf. Daraus folgt, dass die Zersetzungsreaktion von TPPS ohne einen ausreichenden Ultraschalleinfluss nicht abläuft und die Stärke des akustischen Feldes zu gering ist, um diese Reaktion im levitierten Tropfen zu induzieren. Im Gegensatz zur Zersetzung von TPPS konnte bei der Oxidationsreaktion von Iodid zu Iod eine Reaktion im levitierten Tropfen, aber auch im hängenden Tropfen ohne Schallfeld trotz Inertbedingungen beobachtet werden. Dies zeigt, dass die Reaktion im levitierten Tropfen nicht nur durch das Schallfeld induziert wird, sondern auch ohne Ultraschalleinfluss abläuft. Die höhere Reaktionsrate im levitierten Tropfen kann durch die erhöhte Durchmischung des Tropfens durch die Levitation erklärt werden. Es ist daher davon auszugehen, dass sich durch das Schallfeld des akustischen Levitators im levitierten Tropfen keine Kavitäten bilden. Die aufgrund der Konvektion im Tropfen erhöhte Durchmischung ist aber zu berücksichtigen, da diese, wie am Beispiel der Iodid-Oxidation beobachtet, zu einer Erhöhung der Reaktionsrate führen kann.

#### 4.1.2 Farbstoff-Aggregation und Quantenausbeute-Bestimmung im levitierten Tropfen

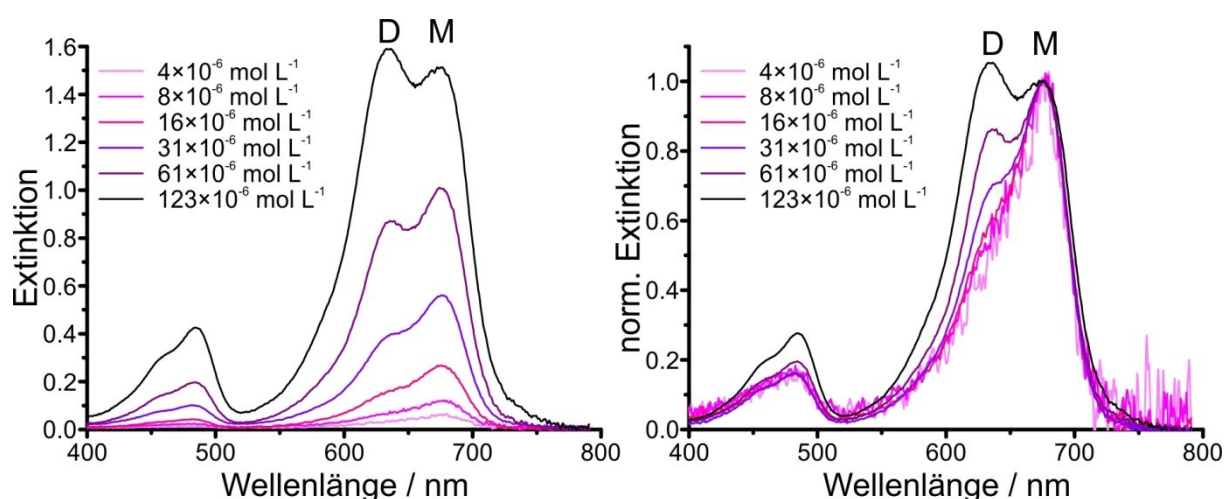
Die Dimerisierung des asymmetrischen Cyanin-Farbstoffs Dy681 (Abbildung 4-5) und der strukturell verwandten Farbstoffe Dy676, Dy678 sowie Dy682 sowie deren Quantenausbeuten wurde von Pauli *et al.* unter physiologischen Bedingungen (PBS-Puffer) im Hinblick auf die Anwendung als Fluoreszenz-Label untersucht.<sup>218,219</sup> In dieser Arbeit wurde die Dimerisierung von Dy681 im verdampfenden Tropfen untersucht und die Fluoreszenz-Quantenausbeute von Dy681 im levitierten Tropfen bestimmt. Bei der Dimerisierung wird die durch die Verdampfung hervorgerufene Konzentrationserhöhung des Farbstoffes ausgenutzt, um spektrale Änderungen in den Extinktionsspektren über einen Konzentrationsbereich kontinuierlich zu beobachten. Die Fluoreszenz-Quantenausbeute wurde relativ, d.h. bezogen auf die bekannte Fluoreszenz-Quantenausbeute eines anderen Farbstoffes (Cy5.5) bestimmt.



**Abbildung 4-5:** Extinktionsspektrum (blau) und durch Anregung bei 633 nm erhaltenes Fluoreszenz-Spektrum des Cyanin-Farbstoffes Dy681 ( $31 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , 5  $\mu\text{L}$  levitierter Tropfen) sowie dessen Struktur.

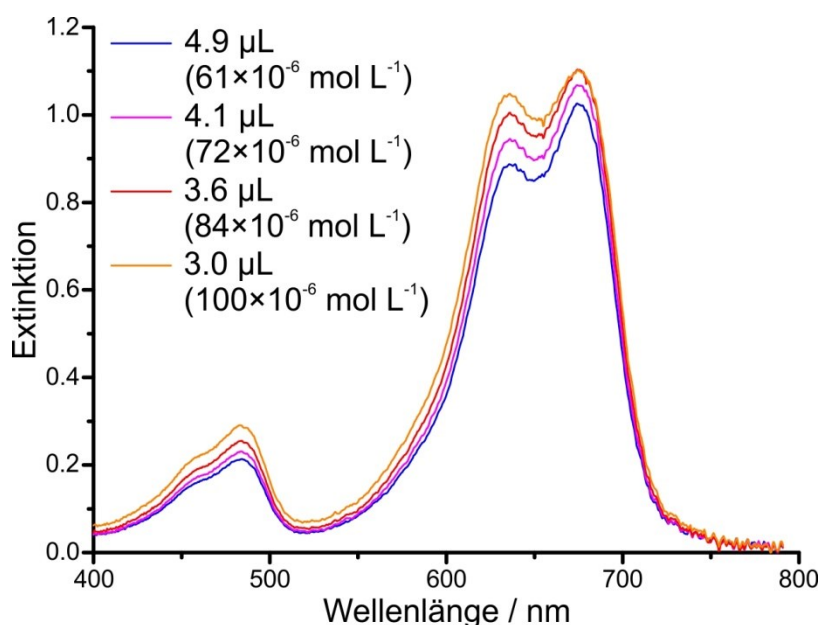
Der für quantitative UV/Vis-Messungen bei Verdampfungsexperimenten maximal nutzbare Volumenbereich ist aufgrund der Änderungen der optischen Eigenschaften des Tropfens während der Verdampfung beschränkt. Es wurde ein Volumenbereich mit Verdampfen von 5 auf 2.5  $\mu\text{L}$  verwendet, wobei zu beachten ist, dass der experimentell bestimmte Extinktionskoeffizient dabei um 10 % abnimmt (Kapitel 3.4.1). Zur Auswertung wird die Differenz der Extinktionskoeffizienten bei zwei Wellenlängen betrachtet. Es wurde eine Dy681-Lösung ( $123 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) in Wasser angesetzt und diese mehrfach auf 50 % der jeweiligen Anfangskonzentration verdünnt. Die Farbstoff-Konzentrationen der Lösungen wurden über den experimentell bestimmten Extinktionskoeffizienten am isosbestischen Punkt ( $\epsilon(650 \text{ nm}) = 63.1 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) in Küvettenmessungen bestimmt. Die erhaltenen Farbstoffkonzentrationen lagen im Bereich von  $4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  bis  $123 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Die im levitierten Tropfen (5  $\mu\text{L}$ ) aufgenommenen Absorptionsspektren der Farbstofflösungen sind in Abbildung 4-6 links dargestellt (1 Spektrum =  $30 \times 1 \text{ s}$ ). Man erkennt, dass mit steigender Farbstoff-Konzentration nicht nur die Intensität der Absorptionsbande zunimmt, sondern dass sich auch das Intensitätsverhältnis zwischen der Absorptionsbande des Farbstoff-Monomers (676 nm) und des Farbstoff-Dimers (635 nm) aufgrund des steigenden Dimersierungsgrades ändert (Abbildung 4-6 rechts). Die bezogen auf die Monomerbande um 41 nm blauverschobene Dimer-Absorptionsbande weist die entstehenden Farbstoffaggregate als H-Aggregate aus.



**Abbildung 4-6:** links: UV/Vis-Extinktionsspektren von Dy681 in verschiedenen Konzentrationen; rechts: auf die Extinktion der Monomer-Bande (676 nm) normierte UV/Vis-Extinktionsspektren von Dy681 in verschiedenen Konzentrationen (M = Monomerbande; D = Dimerbande).

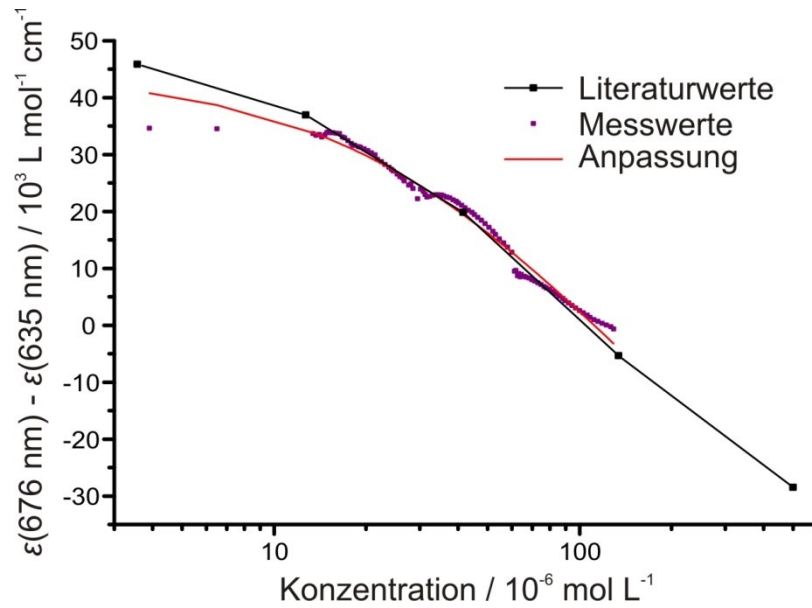
Um die spektralen Änderungen der Farbstoff-Lösungen bei der Konzentrationserhöhung zu detektieren, wurden die Farbstoff-Lösungen im levitierten Tropfen auf 50 % ihres Anfangsvolumens (2.5  $\mu\text{L}$ ) verdampft. Während der Verdampfung wurden sowohl UV/Vis-Extinktionsspektren aufgenommen als auch das Tropfenvolumen protokolliert. Auf diese Weise können spektrale Änderungen in den UV/Vis-Spektren mit der Konzentration korreliert werden. In Abbildung 4-7 sind exemplarisch die UV/Vis-Extinktionsspektren von verdampfender Dy681-Lösung mit einer Anfangskonzentration von  $61 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  zu ausgewählten Zeitpunkten dargestellt. Man erkennt, dass nicht nur die Extinktion global ansteigt, sondern auch die Bande bei 635 nm (Dimerbande) in ihrer Extinktion stärker zunimmt als die Bande bei 676 nm (Monomerbande).



**Abbildung 4-7:** UV/Vis-Extinktionsspektren einer verdampfenden Dy681-Lösung (Anfangskonzentration  $61 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) zu verschiedenen Zeitpunkten der Verdampfung mit Angabe des Tropfenvolumens und der Konzentration.

Zur quantitativen Auswertung der Spektren wurde anstelle der Differenz der Extinktionen beider Banden die Differenz der Extinktionskoeffizienten als spektrale Änderung ausgewählt, da sich während der Verdampfung die optische Weglänge ändert. Aus der Differenz der Extinktionskoeffizienten kann die Dimerisierungskonstante  $K_D$  errechnet werden.<sup>218</sup> Für die zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten notwendige optische Weglänge wurde der Tropfendurchmesser zum Zeitpunkt der Spektrenaufnahme verwendet. Damit ergibt sich der in Abbildung 4-8 dargestellte Verlauf der Differenz der Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon(676 \text{ nm}) - \epsilon(635 \text{ nm})$ ) mit der Farbstoff-Konzentration. Die Werte der höchsten Konzentration

( $123 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) wurden bei der folgenden Auswertung nicht berücksichtigt, da die Extinktion hier bereits in der Sättigung des Detektors lag, wodurch die Extinktionskoeffizienten nicht bestimmt werden konnten. Die Differenzen bei den beiden niedrigsten Konzentrationen sind niedriger als die Literaturwerte, da aufgrund des geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in den Extinktionsspektren die Bestimmung der Extinktion stark fehlerbehaftet ist. Aus diesem Grund wurde lediglich der Anfangswert in der Anpassung mit berücksichtigt.



**Abbildung 4-8:** Der Verlauf der Differenz der Extinktionskoeffizienten der Monomer- (676 nm) und Dimer-Bande (635 nm) in Abhängigkeit von der Konzentration (violett), die Anpassung der Messwerte (rot) sowie Vergleichswerte aus der Literatur<sup>218</sup> (schwarz).

Durch eine Anpassung des Verlaufs der Differenz der Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit der Farbstoff-Konzentration kann die Dimerisierungskonstante  $K_D$  bestimmt werden. Die der Dimerisierung zweier Farbstoffmoleküle D zugrundeliegende Reaktion ist  $D + D \rightarrow D_2$  mit der Dimerisierungskonstanten  $K_D = [D_2]/([D][D])$ , welche durch die Anpassung des molaren Extinktionskoeffizienten bei verschiedenen Gesamt-Farbstoffkonzentrationen  $[D_0]$  mit  $[D_0] = [D] + 2[D_2]$  berechnet werden kann. Der Anteil der als Monomer vorliegenden Farbstoffmoleküle  $m$  an der Gesamt-Farbstoffkonzentration ist:

$$m = \frac{[D]}{[D_0]} = -\frac{1}{4K_D[D_0]} + 2\sqrt{\left(\frac{1}{8K_D[D_0]} + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4}}. \quad (8)$$

Zusammen mit dem wellenlängenabhängigen molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  von Monomer ( $\varepsilon_m$ ) und Dimer ( $\varepsilon_d$ ) mit:

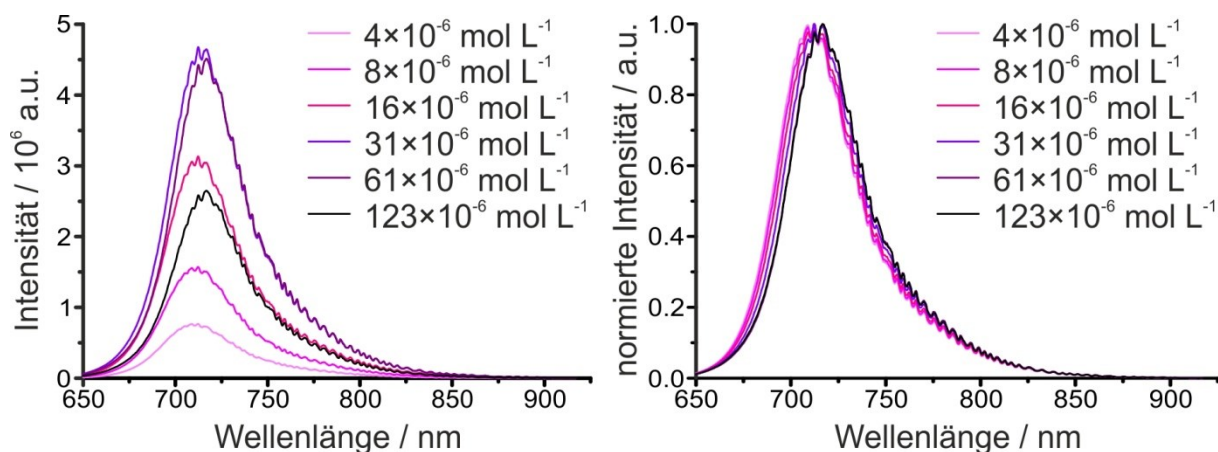
$$\varepsilon(\lambda, m) = \varepsilon_m(\lambda)m + \frac{1}{2}\varepsilon_d(\lambda)(1 - m) \quad (9)$$

kann die Dimerisierungskonstante bestimmt werden.<sup>218</sup>

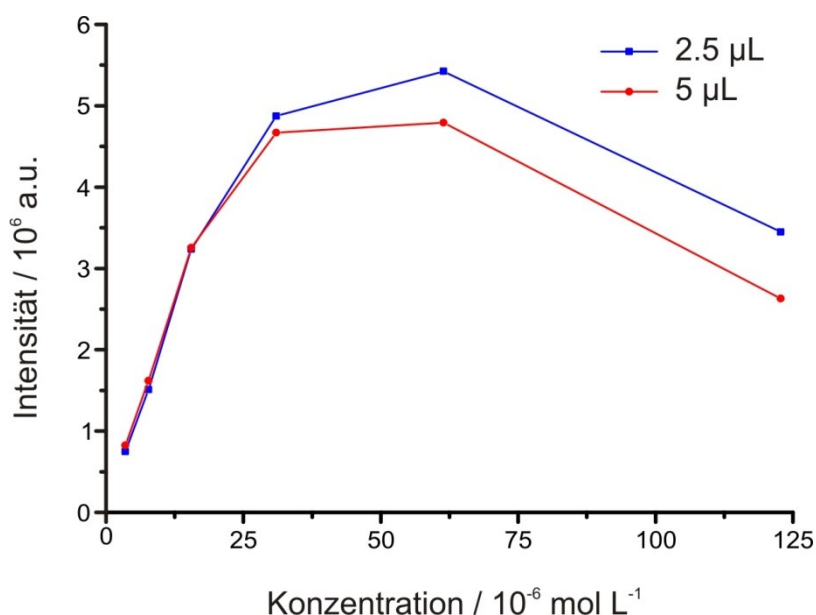
Anhand der Daten aus den Experimenten im levitierten Tropfen ergibt sich eine Dimerisierungskonstante von  $3.5 \times 10^3$ . Dieser Wert weicht vom Literaturwert  $6 \times 10^3$  ab.<sup>218</sup> Diese Abweichung kann dadurch erklärt werden, dass bei den Experimenten im levitierten Tropfen nicht wie in der Studie von Pauli *et al.*<sup>218</sup> PBS-Puffer als Lösungsmittel verwendet wurde, sondern reines Wasser, was aufgrund der niedrigeren Ionenstärke zu unterschiedlichen Aggregationseigenschaften führt.<sup>220,221</sup> Für die Farbstoffe Methylenblau, Methylengrün und Thiazolorange wurden bei geringerer Ionenstärke ebenfalls niedrigere Dimerisierungskonstanten<sup>220</sup>, für Rhodamin B bzw. 6G hingegen höhere Dimerisierungskonstanten bestimmt.<sup>221</sup>

Neben den konzentrationsabhängigen Änderungen in den Extinktionsspektren wurde die Fluoreszenz des Farbstoffes Dy681 in Abhängigkeit von der Konzentration sowie des Tropfenvolumens untersucht. Zur Messung der Fluoreszenz wurde der vorhandene Raman-Aufbau in modifizierter Form genutzt (Kapitel 3.4.2). Neben der Einführung zweier Neutraldichtefilter ( $OD\ 0.3 + OD\ 0.4$ ) zur Verringerung der Laserenergie und Fluoreszenz-Intensität wurde die Belichtungszeit auf 1 ms ( $100 \times 10\ \mu s$ ) und der Eintrittsspalt des Spektrometers auf 10  $\mu m$  eingestellt. Zudem wurde ein Shutter vor dem Laser zur Minimierung der Photobleichung installiert, der nur während der Aufnahmezeiten der Kamera geöffnet wurde. Es wurden dieselben Farbstoff-Lösungen verwendet wie bei den UV/Vis-Extinktionsmessungen.

Zunächst wurde das Fluoreszenz-Signal von Dy681 bei verschiedenen Konzentrationen und jeweils 2 Tropfenvolumina aufgenommen. Dabei wurde neben einer leichten Rotverschiebung (Abbildung 4-9) des Fluoreszenz-Maximums um 8 nm ein nicht-linearer Verlauf der Fluoreszenz-Intensität mit steigender Farbstoff-Konzentration beobachtet (Abbildung 4-10).



**Abbildung 4-9:** links: Fluoreszenz-Spektren von Dy681 in verschiedenen Konzentrationen (Belichtungszeit 1 ms); rechts: intensitätsnormierte Fluoreszenz-Spektren von Dy681 in verschiedenen Konzentrationen.



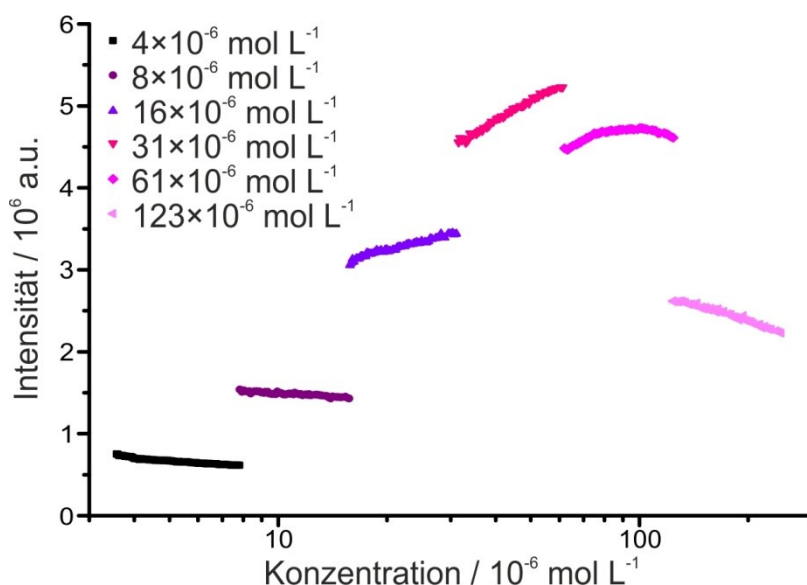
**Abbildung 4-10:** Fluoreszenz-Intensität in Abhängigkeit der Dy681-Konzentration bei zwei Tropfengrößen (2.5  $\mu\text{L}$ , blau; 5  $\mu\text{L}$ , rot).

Anhand der in Abbildung 4-10 dargestellten Fluoreszenz-Verläufe für 2.5 und 5  $\mu\text{L}$  große Tropfen kann man erkennen, dass die Fluoreszenz-Intensität bei beiden Tropfengrößen zunächst bis  $16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  linear ansteigt, bei  $61 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  ein Maximum aufweist und bei höherer Konzentration wieder abfällt. Neben einer Erhöhung der Fluoreszenz-Intensität mit steigender Farbstoff-Konzentration tritt aufgrund der Bildung von H-Aggregaten eine mit der Farbstoff-Konzentration zunehmende Fluoreszenz-Löschung auf, welche dem Anstieg der Fluoreszenz mit der Konzentration entgegenwirkt. Dies erklärt das Intensitätsmaximum der Fluoreszenz bei der Konzentration von  $61 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Beim Vergleich der beiden Tropfengrößen fällt zudem auf, dass die Intensitäten bei niedrigen



Konzentrationen (bis  $16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) vom Tropfenvolumen unabhängig sind, die Fluoreszenz-Intensität bei höheren Konzentrationen aber bei größeren Tropfengrößen niedriger ist. Zusätzlich zur Konzentrationserhöhung des nicht-fluoreszierenden Dimers wird die Fluoreszenz bei hohen Konzentrationen durch den Inner-Filter-Effekt abgeschwächt. Durch die bei dem größeren Tropfen längere Weglänge tritt zum einen eine größere Abschwächung des Anregungslichts (primärer Inner-Filter-Effekt) und andererseits auch eine größere Abschwächung des Fluoreszenz-Lichts (sekundärer Inner-Filter-Effekt) auf, was die gemessene Fluoreszenzintensität herabsetzt. Durch die Reabsorption verschiebt sich zudem das Maximum der Fluoreszenz von  $\sim 709 \text{ nm}$  zu  $\sim 717 \text{ nm}$ . Diese Ergebnisse zur Reabsorption der Fluoreszenz von Dy681 stehen im Gegensatz zur Untersuchung von Fluorescein, bei der keine Abhängigkeit der Position des Maximums der Fluoreszenz bei Messung im levitierten Tropfen von der Farbstoffkonzentration beobachtet wurde.<sup>8</sup>

Anschließend wurde untersucht, inwieweit die Verdampfung des Tropfens einen Einfluss auf die Fluoreszenz hat. Dazu wurden während des Verdampfungsprozesses von  $5 \mu\text{L}$  Farbstofflösung alle  $15 \text{ s}$  Fluoreszenz-Spektren aufgenommen. Der untersuchte Volumenbereich von  $5$  bis  $2.5 \mu\text{L}$  wurde genauso gewählt wie in den UV/Vis-Verdampfungs-experimenten. Die Fluoreszenz-Intensitätsverläufe sind in Abbildung 4-11 dargestellt.



**Abbildung 4-11:** Der Verlauf der Fluoreszenz-Intensität in Abhängigkeit der Konzentration bei verdampfenden Tropfen sowie die Fluoreszenz-Intensität für verschiedene Konzentrationen bei verschiedenen Tropfenvolumen.

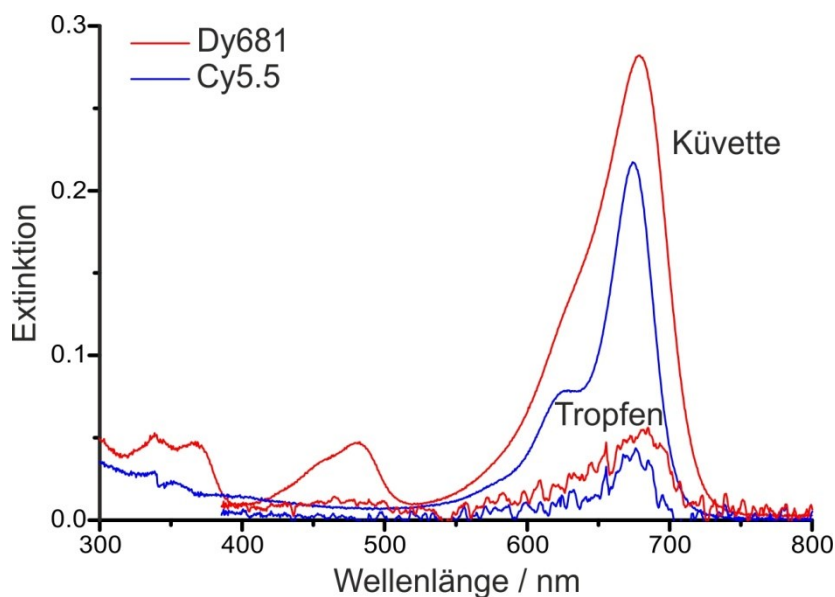


Die Fluoreszenz-Intensitätsverläufe (Abbildung 4-11) zeigen bei niedrigen Farbstoff-Konzentrationen ( $4$  und  $8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) während der Verdampfung des Lösungsmittels abnehmende Fluoreszenz-Intensität, welche auf eine Photobleichung des Farbstoffs durch den Anregungslaser zurückzuführen ist. Da die Fluoreszenz über einen längeren Zeitraum gemessen wird, kann die Photobleichung nicht vollständig reduziert werden. Die Verläufe der beiden mittleren Konzentrationen weisen ein mit der Farbstoff-Konzentration steigenden Intensitätsverlauf auf. Hier überwiegt die durch die Konzentrationserhöhung verstärkte Fluoreszenz gegenüber der Photobleichung sowie der Zunahme der Konzentration des nicht-fluoreszierenden Dimers. Bei der Verdampfung der Farbstoff-Lösung mit einer Konzentration von  $61 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  ändert sich der Verlauf der Fluoreszenz-Intensität während der Verdampfung. Während diese zu Beginn ansteigt, weist sie bei  $\sim 100 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  ein Maximum auf und fällt darüber aufgrund der hohen Dimer-Konzentration und des Inner-Filter-Effektes ab. Bei der Verdampfung des Tropfens mit der höchsten Konzentration ist nur ein Abfall der Fluoreszenzintensität zu beobachten.

Im Hinblick auf die Bestimmung der Fluoreszenz-Quantenausbeute von Dy681 wurde zur besseren Vergleichbarkeit mit Fluoreszenzmessungen in einem Fluoreszenz-Spektrometer die Beobachtungsgeometrie von  $180^\circ$  auf  $90^\circ$  geändert. Die Fokussierung von Anregung und Detektion wurde dabei beibehalten ( $f_{\text{Anregung}} = 100 \text{ mm}$ ,  $f_{\text{Detektion}} = 100 \text{ mm}$ ). Die Fluoreszenz-Quantenausbeute soll dabei relativ, d.h. bezogen auf die bekannte Fluoreszenz-Quantenausbeute des Standards Cy5.5 ( $\epsilon(675 \text{ nm}) = 190 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Phi_{\text{Cy5.5}} = 0.284$ )<sup>222,223</sup>, nach Gleichung (6)<sup>224</sup> bestimmt werden:

$$\phi_{\text{Dy681}} = \phi_{\text{Cy5.5}} \frac{F_{\text{Dy681}} A_{\text{Cy5.5}}}{F_{\text{Cy5.5}} A_{\text{Dy681}}} \left( \frac{n_{\text{Dy681}}}{n_{\text{Cy5.5}}} \right)^2, \quad (10)$$

wobei  $F$  das Integral der jeweiligen Fluoreszenz-Bande,  $A$  die Absorption der Farbstoff-Lösung bei der Fluoreszenz-Anregungswellenlänge und  $n$  den Brechungsindex des Lösungsmittels darstellen. Beide Farbstoffe wurden in wässriger Lösung gemessen, so dass der Term  $(n_{\text{Dy681}}/n_{\text{Cy5.5}})^2$  wegfällt. Cy5.5 wurde ausgewählt, da der Farbstoff zu Dy681 sehr ähnliche spektrale Eigenschaften aufweist. Es wurden Lösungen beider Farbstoffe im Konzentrationsbereich von  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  verwendet (Dy681:  $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , Cy5.5:  $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ).

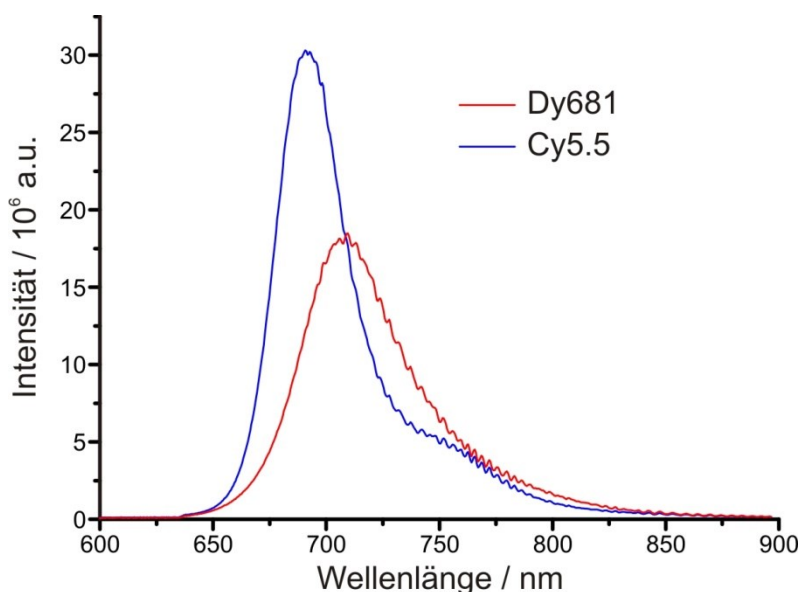


**Abbildung 4-12:** Extinktionsspektren von Dy681 (rot,  $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) und Cy5.5 (blau,  $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) sowohl im Tropfen als auch in einer Küvette aufgenommen.

Aufgrund der niedrigen Konzentrationen der Farbstoffe wurden UV/Vis-Spektren sowohl im levitierten Tropfen als auch in einer Küvette aufgenommen (Abbildung 4-12). Die im Tropfen aufgenommenen Spektren wurden zur besseren Auswertbarkeit mittels Savitzky-Golay-Algorithmus geglättet. Die Absorptionen der beiden Farbstoffe bei der Fluoreszenz-Anregungswellenlänge von 633 nm sind in Tabelle 4-2 angegeben.

**Tabelle 4-2:** Absorbanzen der Farbstoffe Dy681 und Cy5.5 bei den Konzentrationen  $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  bzw.  $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  in der Küvette und im levitierten Tropfen gemessen.

	Küvette	Tropfen, geglättet
$A_{\text{Cy5.5}} / \text{a.u.}$	0.078	0.0128
$A_{\text{Dy681}} / \text{a.u.}$	0.141	0.0252
$A_{\text{Cy5.5}}/A_{\text{Dy681}}$	0.55	0.51



**Abbildung 4-13:** Im levitierten Tropfen aufgenommene Fluoreszenz-Spektren von Dy681 (rot,  $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) und Cy5.5 (blau,  $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ).

Die Fluoreszenz-Intensitäten wurden anhand der in Abbildung 4-13 dargestellten Spektren (gemittelt aus jeweils 10 Spektren à  $500 \times 100 \mu\text{s}$ ) bestimmt. Das Integral von 640.4 nm bis 895.2 nm beträgt  $1.21 \times 10^9$  für Dy681 und  $1.52 \times 10^9$  für Cy5.5. Daraus ergibt sich für Dy681 eine Fluoreszenz-Quantenausbeute von 0.12 unter Verwendung der in Küvetten gemessenen Absorbanzen bzw. 0.11 unter Verwendung der im levitierten Tropfen gemessenen Absorbanzen. Beide Werte stimmen sehr gut mit der in PBS bestimmten Quantenausbeute von  $0.11^{218}$  überein und zeigen damit, dass die Quantenausbeute von Farbstoffen auch im levitierten Tropfen bestimmt werden kann. Die Verwendung levitierter Tropfen ist insbesondere von Vorteil, wenn nur sehr geringe Mengen ( $4\text{--}5 \mu\text{L}$ ) einer Substanz vorhanden sind, da die UV/Vis- und Fluoreszenz-Messungen an demselben Tropfen der Probe und ohne Verunreinigungen und Interferenzen von Probenträgern vorgenommen werden können.

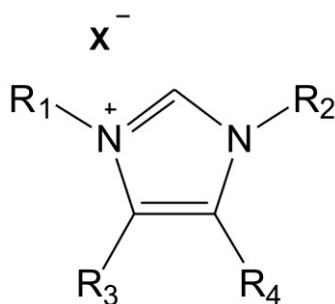
## 4.2 Raman-Spektroskopie

Im levitierten Tropfen wurden mit Hilfe der Raman-Spektroskopie die Wechselwirkungen von fünf ionischen Flüssigkeiten mit Wasser untersucht. Dazu wurde die Ultraschallfalle mit einer Vorrichtung versehen, die einen Gasfluss um den Tropfen erzeugt. Mit Hilfe des Gasstroms kann die Luftfeuchte um den Tropfen eingestellt werden, was eine kontrollierte Wasseraufnahme bzw. -abgabe in die ionische Flüssigkeit ermöglicht. Den Raman-spektroskopischen Untersuchungen vorangegangen ist die quantitative Auswertung volume-

trischer Messungen. Bei diesen wurde die Menge des aufgenommenen Wassers der Struktur der jeweiligen ionischen Flüssigkeit gegenübergestellt. Anhand der Zeitverläufe der Wasseraufnahme konnten kinetische Daten gewonnen werden. Es wurden Raman-Spektren kontinuierlich während der Wasseraufnahme (und -abgabe) aufgenommen. Dabei wurden in Abhängigkeit von der Struktur der ionischen Flüssigkeit unterschiedliche Effekte beobachtet. Die Analyse der Raman-Spektren wurde detailliert am Beispiel von 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-Ethylsulfat (EMIM.ES) durchgeführt.

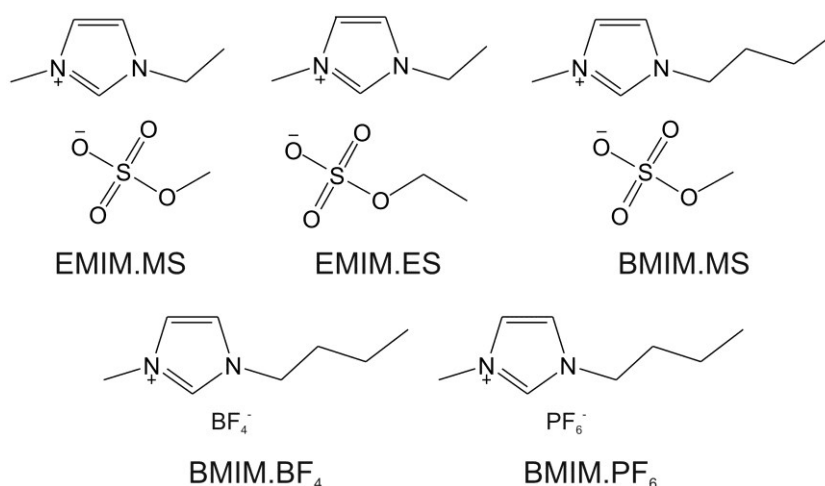
#### 4.2.1 Ionische Flüssigkeiten

Der niedrige Dampfdruck von ionischen Flüssigkeiten macht diese zu einem idealen Lösungsmittel für die Handhabung in der Ultraschallfalle. Durch die sehr geringe Verdampfung können lange Messzeiträume sowie konstante Messbedingungen durch ein konstantes Tropfenvolumen gewährleistet werden. Bei der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in der Falle müssen aber die möglichen Wechselwirkungen der ionischen Flüssigkeit mit der Atmosphäre berücksichtigt werden. Ausgehend von dem starken Einfluss von Wasser auf ionische Flüssigkeiten ist die mögliche Aufnahme von Wasser aus der Atmosphäre der wichtigste Parameter. Daher wurde die Wasseraufnahme aus der Atmosphäre von verschiedenen levitierten ionischen Flüssigkeiten untersucht. Es wurde sowohl eine volumetrische Analyse durchgeführt, das heißt, die Menge des aufgenommenen Wasser aus der Atmosphäre quantifiziert, als auch eine Raman-spektroskopische Studie durchgeführt, bei der Änderungen in den Schwingungsspektren untersucht und mit der Menge des aufgenommenen Wassers korreliert wurden.



**Abbildung 4-14:** Allgemeine Struktur einer Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeit mit  $\text{R}_{1-4} = \text{C}_y\text{H}_{(2y+1)}$  ( $y \geq 0$ ).

In dieser Arbeit wurden Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten als Substanzklasse ausgewählt, deren allgemeine Struktur in Abbildung 4-14 dargestellt ist. Durch Variation der Reste  $R_1$  bis  $R_4$  am Imidazol-Gerüst können die Eigenschaften des Kations eingestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur die Länge des Kettenrestes  $R_1$  variiert, so dass als Kation 1-Ethyl- oder 1-Butyl-3-methylimidazolium eingesetzt wurde. Bei den Anionen wurden neben den fluorhaltigen Anionen Tetrafluoroborat ( $\text{BF}_4^-$ ) und Hexafluorophosphat ( $\text{PF}_6^-$ ) auch die Alkylsulfate Methyl- und Ethylsulfat eingesetzt. Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten unterscheiden sich somit in der Struktur der Kationen und in der Struktur der Anionen. Im Detail wurden untersucht: 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Methylsulfat (EMIM.MS), 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Ethylsulfat (EMIM.ES), 1-Butyl-3-methylimidazolium-Methylsulfat (BMIM.MS), 1-Butyl-3-methylimidazolium-Tetrafluoroborat (BMIM. $\text{BF}_4$ ) und 1-Butyl-3-methylimidazolium-Hexafluorophosphat (BMIM. $\text{PF}_6$ ). Die Strukturen der fünf untersuchten ionischen Flüssigkeiten sind in Abbildung 4-15 dargestellt.

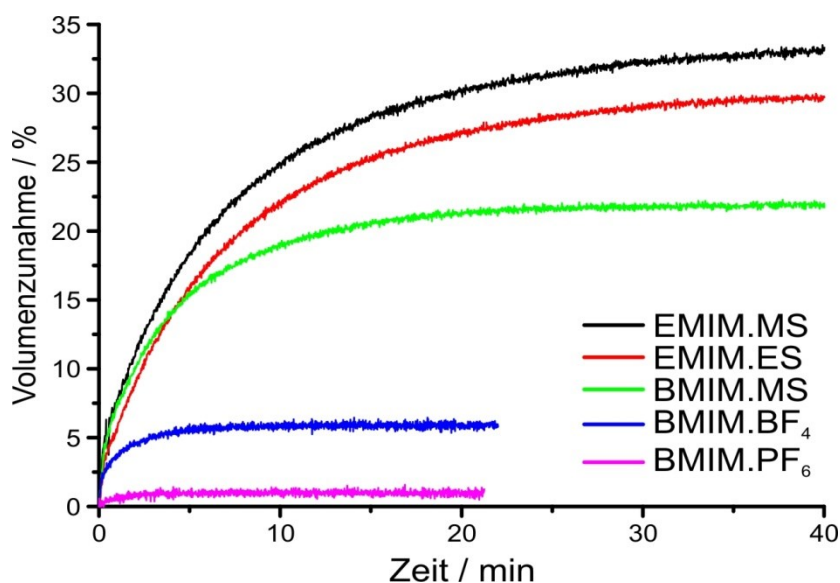


**Abbildung 4-15:** Strukturen und Kurznamen der fünf untersuchten ionischen Flüssigkeiten.

Die ionischen Flüssigkeiten wurden zunächst bezüglich ihrer Hygroskopizität im levitierten Tropfen untersucht. Dazu wurde die Luftfeuchte um den Tropfen herum variiert, indem ein Gasstrom angelegt wurde. Die Hygroskopizität von ionischen Flüssigkeiten kann für viele Anwendungen ein Problem darstellen, wenn die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit durch das Wasser zu stark verändert werden. Aufgrund der Hygroskopizität ist vor allem die Handhabung der ionischen Flüssigkeiten unter normalen Atmosphärenbedingungen kritisch.

#### 4.2.1.1 Volumetrische Untersuchung

Die ionischen Flüssigkeiten wurden im ersten Schritt volumetrisch untersucht. Dazu wurde jeweils ein Tropfen mit 4  $\mu\text{L}$  Volumen in der Falle bei feuchtem Gasstrom (61 %RH) aufgehängt und die Volumenzunahme über die Zeit beobachtet. Dabei ergeben sich für die ionischen Flüssigkeiten deutliche Unterschiede in Abhängigkeit des Anions. Während das Volumen der ionischen Flüssigkeiten mit einem Alkylsulfat-Anion ausgehend vom Anfangsvolumen um bis zu 20–35 % zunimmt, beträgt die Zunahme bei BMIM.BF<sub>4</sub> 6 % und bei BMIM.PF<sub>6</sub> nur rund 1 % (Abbildung 4-16). Da Wasserstoffbrückenbindungen eine wichtige Rolle bei der Wechselwirkung zwischen dem Anion und Wasser spielen, sind hauptsächlich die unterschiedlichen Eignungen der Anionen als Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen hierfür verantwortlich. Die untersuchten Alkylsulfat-Anionen sind besser zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen geeignet als BF<sub>4</sub> oder PF<sub>6</sub>, wodurch ionische Flüssigkeiten mit Alkylsulfat-Anionen mehr Wasser aufnehmen können.<sup>225</sup>



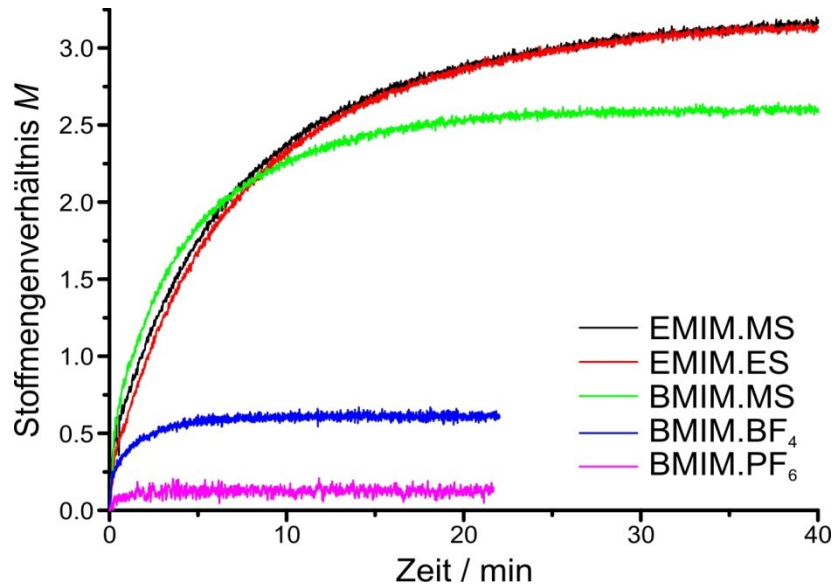
**Abbildung 4-16:** Zeitlicher Verlauf der prozentualen Volumenzunahme der fünf ionischen Flüssigkeiten (4  $\mu\text{L}$ ) durch Wasseraufnahme aus der Atmosphäre (61 %RH).

Die große Volumenzunahme der ionischen Flüssigkeiten mit einem Alkylsulfat-Anion durch Wasser wurde von Cuadrado-Prado *et al.* ebenfalls beobachtet.<sup>156</sup> Unterstützt wird die Beobachtung der höheren Wasseraufnahme bei ionischen Flüssigkeiten mit Alkylsulfat-Anion zudem durch die dielektrische Konstante, welche von EMIM.ES größer ist als die von BMIM.BF<sub>4</sub> oder BMIM.PF<sub>6</sub>, was die Wechselwirkung mit polaren Substanzen wie Wasser im Vergleich zu den unpolaren ionischen Flüssigkeiten erleichtert.<sup>226</sup> Cammarata *et al.* haben

zudem festgestellt, dass die Bindungsenthalpie der Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Anion und Wasser bei BMIM.BF<sub>4</sub> rund 28 % höher ist als bei BMIM.PF<sub>6</sub>.<sup>160</sup> Beim Vergleich der drei ionischen Flüssigkeiten mit einem Alkylsulfat-Anion kann man feststellen, dass die Länge der Alkylkette am Kation (EMIM bzw. BMIM) einen größeren Einfluss auf die Aufnahme von Wasser hat, als die Länge der Alkylkette vom Anion (MS bzw. ES). EMIM.MS und EMIM.ES unterscheiden sich in der Menge des aufgenommenen Wassers nur gering (33 % zu 30 %), während der Unterschied zwischen EMIM.MS und BMIM.MS (33 % zu 24 %) ausgeprägter ist. Generell ist die Wasseraufnahme aus der Atmosphäre umso größer, je kürzer die Alkylketten sowohl am Kation als auch am (Sulfat-)Anion sind.<sup>156</sup> Erklären lässt sich dieser Effekt mit der Ausbildung von polaren und unpolaren Domänen, die umso größer sind, je länger die Alkylketten sind.<sup>151,167</sup>

Anhand der Volumenzunahme lässt sich der Stoffmengenanteil (Molenbruch) des aufgenommenen Wassers für die untersuchten ionischen Flüssigkeiten bestimmen. Da sich mit dem Mischungsverhältnis auch die partiellen molaren Volumina der Komponenten ändern, wurden die Stoffmengenanteile am Beispiel von EMIM.ES und BMIM.BF<sub>4</sub> mit und ohne Einbeziehung der Exzessvolumina bestimmt.<sup>227-229</sup> Es ergeben sich Abweichungen von weniger als 1 % bei EMIM.ES und maximal 1.1 % bei BMIM.BF<sub>4</sub>. Der Einfluss des Exzessvolumens auf den Stoffmengenanteil ist somit vorhanden, aber so gering, dass dieser bei den folgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt wurde. Anhand der experimentellen Daten zur Volumenzunahme ergeben sich folgende Stoffmengenanteile  $x_{H_2O}$  im Gleichgewichtszustand nach Wasseraufnahme aus der Atmosphäre für die einzelnen ionischen Flüssigkeiten:  $x_{H_2O} = 0.11$  für BMIM.PF<sub>6</sub>,  $x_{H_2O} = 0.37$  für BMIM.BF<sub>4</sub>,  $x_{H_2O} = 0.72$  für BMIM.MS und  $x_{H_2O} = 0.76$  für EMIM.MS und EMIM.ES (Tabelle 4-3).

Nach 40 min ist der Gleichgewichtszustand der Wasseraufnahme aus der Atmosphäre bei den ionischen Flüssigkeiten mit Alkylsulfat-Anion erreicht, bei BMIM.BF<sub>4</sub> und BMIM.PF<sub>6</sub> bereits nach 5 min. Aus den in Abbildung 4-16 dargestellten Verläufen der Volumenzunahme können die Verläufe der Stoffmengenverhältnisse  $M = n_{H_2O}/n_{IL}$  zwischen Wasser und ionischer Flüssigkeit berechnet werden. Die dafür benötigten Dichten der ionischen Flüssigkeiten wurden der Literatur entnommen.<sup>155,230,231</sup> Die zeitlichen Verläufe der Stoffmengenverhältnisse  $M$  sind in Abbildung 4-17 dargestellt.



**Abbildung 4-17:** Zeitlicher Verlauf der Stoffmengenverhältnisse  $M = n_{H_2O}/n_{IL}$  der fünf ionischen Flüssigkeiten bei der Wasseraufnahme.

Die Verläufe von  $M$  können mit Hilfe der Funktion  $M = M_{\infty}(1 - e^{-kt})$  (Kinetik 1. Ordnung) angepasst werden<sup>13</sup>, wobei  $M$  das Stoffmengenverhältnis von Wasser zur ionischen Flüssigkeit,  $t$  die Zeit und  $M_{\infty}$  (Stoffmengenverhältnis von Wasser zur ionischen Flüssigkeit im Gleichgewichtszustand) und  $k$  (Absorptionsrate) zwei kinetische Parameter und darstellen. Zusätzlich interessant ist das Produkt  $k \times M_{\infty}$ , welches die erste Ableitung der Funktion nach der Zeit darstellt. Es gibt die Absorptionsgeschwindigkeit von Wasser in die ionische Flüssigkeit an.<sup>13</sup> Die aus den Anpassungen erhaltenen Werte für  $k$ ,  $M_{\infty}$ ,  $k \times M_{\infty}$  sowie das jeweilige Bestimmtheitsmaß  $R^2$  sind in Tabelle 4-3 angegeben. Beim Vergleich der zeitlichen Verläufe der Stoffmengenverhältnisse  $M$  (Abbildung 4-17) mit den zeitlichen Verläufen der Volumenzunahme (Abbildung 4-16) fällt auf, dass sich die Verläufe der Stoffmengenverhältnisse von EMIM.ES und EMIM.MS nahezu gleich verhalten. Der Sprung von Methyl- zu Ethylsulfat beim Anion hat somit auf die Wasseraufnahme keinen Einfluss. Bei BMIM.MS ist die Volumenzunahme zu Beginn des Experiments am höchsten, was sich auch in dem höchsten Wert für das Produkt  $k \times M_{\infty}$  widerspiegelt (Tabelle 4-3). Obwohl die Volumenzunahme bei BMIM.BF<sub>4</sub> mit nur 6 % gering ausfällt, ergibt sich daraus ein Stoffmengenverhältnis  $M$  von 0.6, d.h. dass sich in der ionischen Flüssigkeit pro mol BMIM.BF<sub>4</sub> 0.6 mol H<sub>2</sub>O befinden. Dies ist bereits eine große Menge Wasser, welche die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit signifikant verändert.



**Tabelle 4-3:** Relative Volumenzunahme und Stoffmengenanteil  $x_{H_2O}$  nach der Gleichgewichtseinstellung der Wasseraufnahme bei hoher Luftfeuchte (61 %RH) und kinetische Parameter.

	Volumen- Zunahme / %	$x_{H_2O}(eq)$	$k / \text{min}^{-1}$	$M_\infty / \%$	$k \times M_\infty / \text{min}^{-1}$	$R^2$
BMIM.PF <sub>6</sub>	1	0.11	$1.45 \pm 0.08$	$12.6 \pm 0.1$	18	0.264
BMIM.BF <sub>4</sub>	6	0.37	$0.89 \pm 0.01$	$60.2 \pm 0.1$	54	0.870
BMIM.MS	24	0.72	$0.261 \pm 0.001$	$255.5 \pm 0.2$	67	0.965
EMIM.ES	30	0.76	$0.1403 \pm 0.0004$	$312.3 \pm 0.2$	44	0.989
EMIM.MS	33	0.76	$0.1571 \pm 0.0007$	$307.7 \pm 0.3$	48	0.980

Die in dieser Arbeit bestimmten Gleichgewichts-Stoffmengenverhältnisse  $M_\infty$  für BMIM.BF<sub>4</sub> und BMIM.PF<sub>6</sub> bei einer Luftfeuchte von 61 %RH liegen zwischen den Literaturangaben für Luftfeuchten von 43 bzw. 81 %RH.<sup>13</sup> Ein Vergleich der Absorptionsrate mit der Studie von Di Francesco *et al.* ist schwierig, da in dieser Arbeit aufgrund der unterschiedlichen Versuchsaufbauten viel kleinere Volumina verwendet wurden (4  $\mu\text{L}$  statt 2 mL). Die im Vergleich zu BMIM.BF<sub>4</sub> größere Absorptionsrate von BMIM.PF<sub>6</sub> ist in Übereinstimmung mit den Literaturangaben.<sup>13</sup> Die Absorptionsraten der ionischen Flüssigkeiten mit Alkylsulfat-Anion sind niedriger als bei BMIM.PF<sub>6</sub> und BMIM.BF<sub>4</sub>.

**Tabelle 4-4:** Vergleich von experimentellen Parametern (Radius  $r$ , Volumen  $V$  des untersuchten Flüssigkeitsvolumens, die mit der Gasphase in Kontakt stehende Oberfläche  $A_O$ , das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, die Absorptionsrate  $k$ , das Produkt aus Absorptionsrate und Gleichgewichts-Stoffmengenverhältnis, die auf das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis normierte Absorptionsrate, das auf das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis normierte Produkt aus Absorptionsrate und Gleichgewichts-Stoffmengenverhältnis) für BMIM.BF<sub>4</sub> zwischen DiFrancesco<sup>13</sup> (aus den Angaben für 41 %RH und 83 %RH gemittelt) und der Falle (61 %RH).

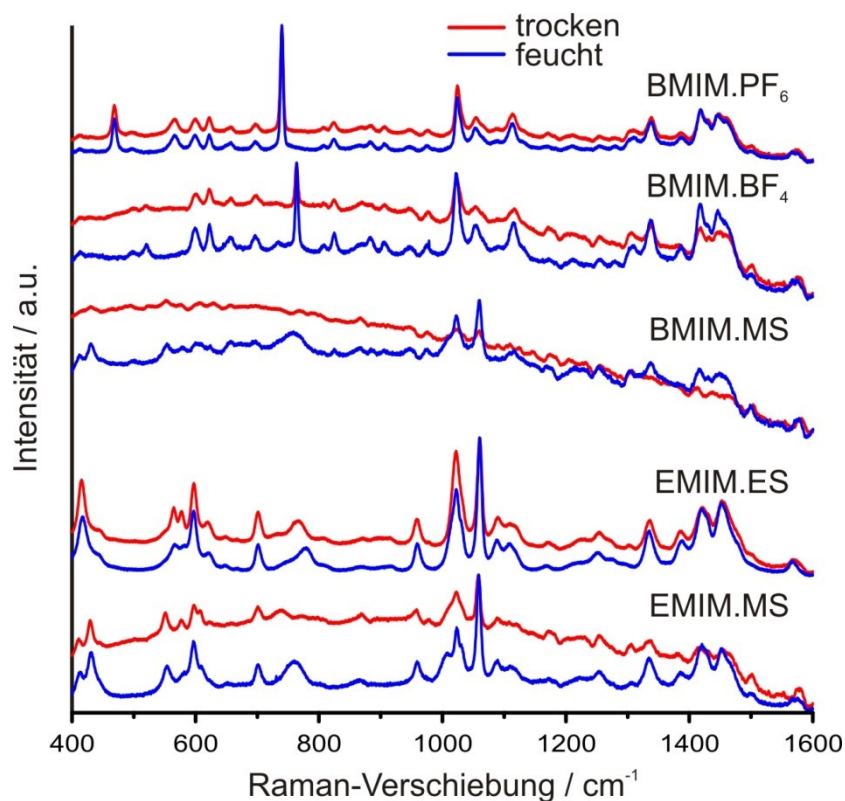
	Literatur <sup>13</sup>	Levitierter Tropfen
$r / \text{m}$	0.02	$1 \times 10^{-3}$
$V / \text{m}^3$	$2 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-9}$
$A_O / \text{m}^2$	$1.26 \times 10^{-3}$	$1.25 \times 10^{-5}$
$A_O/V / \text{m}^{-1}$	629	3109
$k / \text{min}^{-1}$	$1.58 \times 10^{-3}$	0.89
$k \times M_\infty / \text{min}^{-1}$	0.11	53.6
$k/(A_O/V) / \text{m min}^{-1}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$2.9 \times 10^{-4}$
$k \times M_\infty/(A_O/V) / \text{m min}^{-1}$	$1.8 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-2}$

Aus den in dieser Arbeit und in der Studie von DiFrancesco *et al.*<sup>13</sup> verwendeten unterschiedlichen Volumina ergeben sich unterschiedliche Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisse (Tabelle 4-4), welche bei kinetischen Betrachtungen mit zu berücksichtigen sind. Die auf das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis normierten Produkte  $k \times M_\infty$  unterscheiden sich zwischen levitiertem Tropfen und der im Glasgefäß stehenden Flüssigkeit um zwei Größenordnungen (Tabelle 4-4). Beim levitierten Tropfen ist die Absorptiongeschwindigkeit höher. Als Ursache dafür kann neben dem größeren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis die Bewegung des Tropfens durch das akustische Feld und den angelegten Gasstrom in der Falle angesehen werden, welche dafür sorgen, dass an der Oberfläche absorbiertes Wasser schneller im Tropfen verteilt wird. Demgegenüber steht ein unbewegtes Flüssigkeitsvolumen in der Studie von Di Francesco *et al.*<sup>13</sup> Die schnellere Gleichgewichtseinstellung der Wasseraufnahme bei großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnissen wurde auch für aus ionischen Flüssigkeiten bestehende Nanopartikel beobachtet.<sup>232</sup>

#### 4.2.1.2 Spektroskopische Untersuchung

Nach den volumetrischen Betrachtungen soll im Folgenden auf die strukturellen Aspekte bei der Wasseraufnahme von ionischen Flüssigkeiten aus der Atmosphäre eingegangen werden. Wie bereits bei den Verläufen des Volumens beschrieben wurde, nehmen die untersuchten ionischen Flüssigkeiten mit Alkylsulfat-Anion wesentlich mehr Wasser auf, als die ionischen Flüssigkeiten mit fluoriertem Anion. Die unterschiedliche Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen wie bspw. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den ionischen Flüssigkeiten und Wasser sollen im Folgenden anhand von Raman-Spektren untersucht werden.

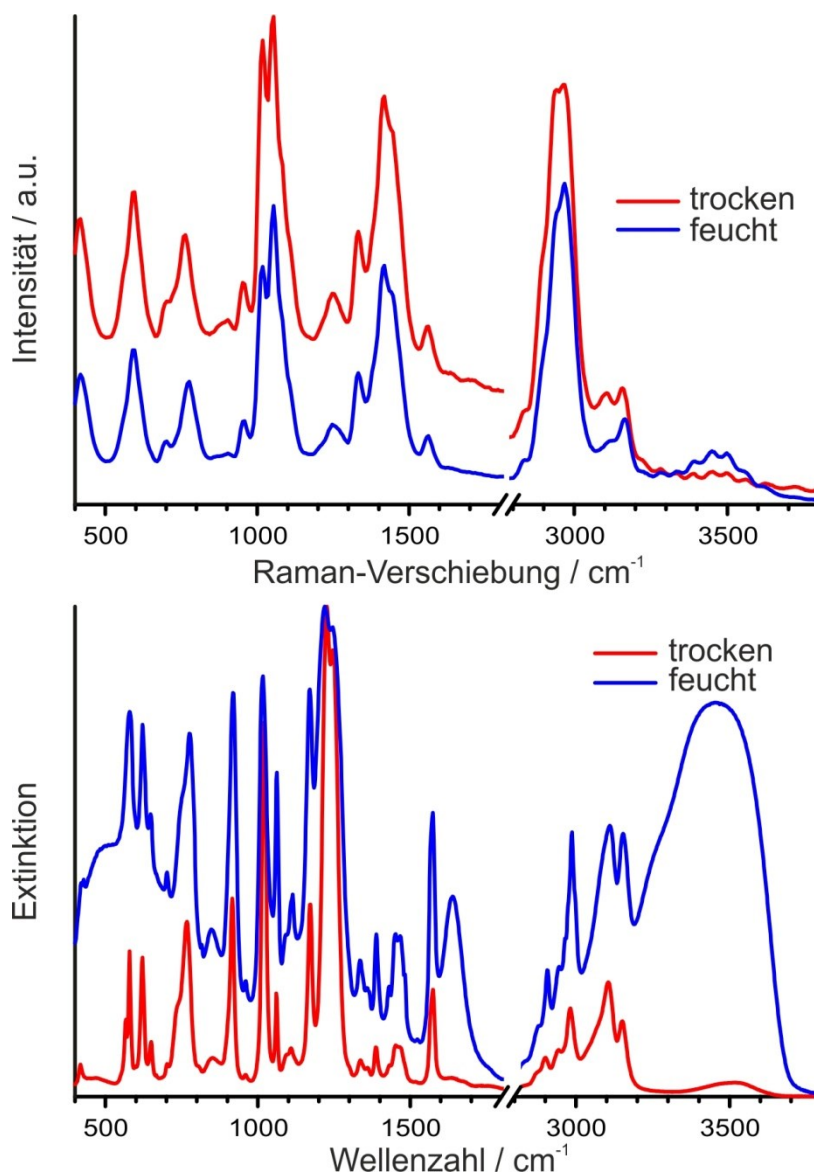
Es wurden Raman-Spektren der ionischen Flüssigkeiten über die gesamte Dauer der Wasseraufnahme aus der Atmosphäre aufgenommen, während gleichzeitig das Volumen der Tropfen gemessen wurde. Die Raman-Spektren der ionischen Flüssigkeiten im trockenen und feuchten Zustand sind in Abbildung 4-18 dargestellt.



**Abbildung 4-18:** Raman-Spektren der fünf ionischen Flüssigkeiten bei niedriger (7 %RH, rot) bzw. hoher (61 %RH, blau) Luftfeuchte der Atmosphäre.

Bei BMIM.PF<sub>6</sub> und BMIM.BF<sub>4</sub> sind nach der Wasseraufnahme aus der Atmosphäre keine Änderungen in den Spektren zu erkennen, wohingegen die Raman-Spektren der feuchten und trockenen ionischen Flüssigkeiten mit Alkylsulfat-Anion deutliche Unterschiede aufweisen. Die bei BMIM.BF<sub>4</sub> in der Literatur beobachtete Verschiebung der Bande bei 765 cm<sup>-1</sup> mit zunehmendem Wasseranteil<sup>233</sup> konnte in den Raman-Spektren der levitierten Tropfen nicht beobachtet werden. Jeon *et al.* detektieren eine Verschiebung der Bande ab einer Wasserkonzentration von 7.5 mol L<sup>-1</sup> ( $x_{H_2O} = 0.62$ ).<sup>233</sup> Der Gleichgewichts-Stoffmengenanteil für BMIM.BF<sub>4</sub> im levitierten Tropfen bei der Wasseraufnahme aus der Atmosphäre (61 %RH) ist mit  $x_{H_2O} = 0.37$  so niedrig, dass die Verschiebung nicht nachgewiesen werden kann. Weiterhin wurde die Konformationsänderung zwischen *gauche* und *trans*-Form der Butyl-Gruppe in allen ionischen Flüssigkeiten mit BMIM-Kation untersucht.<sup>233,234</sup> Die für das *gauche*-Konformer typische Raman-Bande liegt bei 600 cm<sup>-1</sup>, die für das *trans*-Konformer bei 625 cm<sup>-1</sup>.<sup>235</sup> Beide Banden werden in den Raman-Spektren der ionischen Flüssigkeiten mit BMIM-Kation beobachtet. Eine Änderung des Konformeren-Verhältnisses bei Wasseraufnahme, wie von Jeon *et al.* beobachtet und quantifiziert<sup>233</sup>, war bei BMIM.BF<sub>4</sub> und BMIM.PF<sub>6</sub> aufgrund der geringen Wasserkonzentration nicht detektierbar. Bei BMIM.MS

war eine Quantifizierung durch den hohen Fluoreszenzuntergrund in den Raman-Spektren nicht möglich.



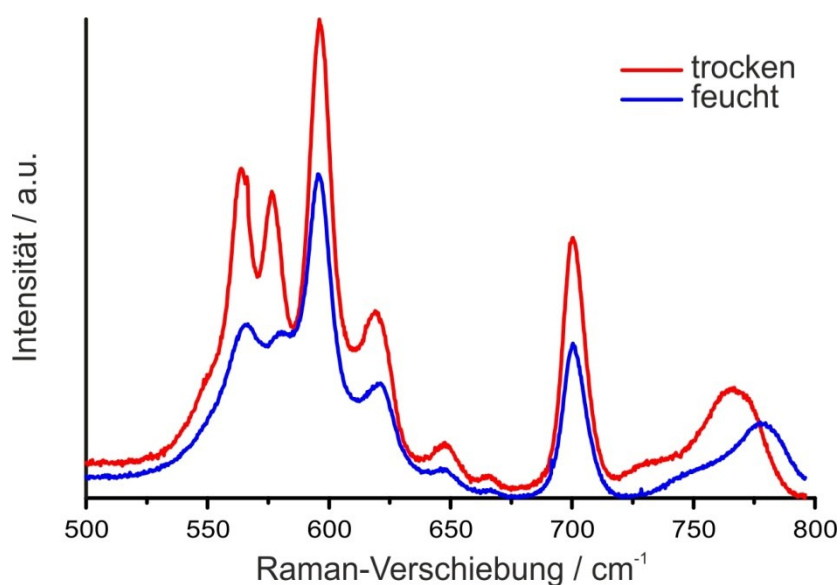
**Abbildung 4-19:** Raman-Spektren levitierter EMIM.ES-Tropfen bei niedriger (7 %RH) und hoher (61 %RH) Luftfeuchte (oben) und IR-Spektren von trockenen und feuchten EMIM.ES-Filmen (unten).

Die ionischen Flüssigkeiten mit Alkylsulfat-Anion zeigen bei der Wasseraufnahme aus der Atmosphäre signifikante Veränderungen in den Raman-Spektren. Die größten Veränderungen sind die Verschiebungen der Raman-Banden bei ca. 560, 580 und 760  $\text{cm}^{-1}$ . Weitere Änderungen sind im Bereich von 1000–1250  $\text{cm}^{-1}$  sowie bei  $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  vorhanden. Am Beispiel von EMIM.ES (Abbildung 4-19) werden diese im Folgenden detailliert diskutiert, da EMIM.ES die geringste Fluoreszenz in den Raman-Spektren aufweist. Zur Unterstützung der Bandenzuordnung und zur weiteren Kontrolle wurden zusätzlich Infrarot-Absorptions-

messungen an Filmen von ionischen Flüssigkeiten durchgeführt (für EMIM.ES siehe Abbildung 4-19). Die Wasseraufnahme des Flüssigkeitsfilms wurde dadurch erreicht, dass dieser für 1 min der Atmosphäre ausgesetzt wurde. Die Positionen und Verschiebungen der Banden sind in Tabelle 4-5 zusammen mit den Raman-Banden von EMIM.ES angegeben.

**Tabelle 4-5:** Bandenpositionen von EMIM.ES in den Raman- und IR-Spektren bei trockener Atmosphäre und die Differenzen der Bandenpositionen bei feuchter bzw. trockener Atmosphäre.

<i>Raman-Verschiebung (trocken) / cm<sup>-1</sup></i>	<i><math>\Delta</math>Raman-Verschiebung (feucht - trocken) / cm<sup>-1</sup></i>	<i><math>\tilde{\nu}</math> (IR, trocken) / cm<sup>-1</sup></i>	<i><math>\Delta\tilde{\nu}</math> (IR, feucht - trocken) / cm<sup>-1</sup></i>
565	3	567	Überlappung mit 578
578	4	578	0, Verbreiterung
765	15	768	7
1022	0	1020	-4
1225	-6	1227	-8
2905	2	2901	5
2968	0	2982	5
3106	8	3105	6
3158	8	3151	2



**Abbildung 4-20:** Raman-Spektren im Bereich von 500-800 cm<sup>-1</sup> von EMIM.ES bei niedriger (rot, 9 %RH) bzw. hoher (blau, 70 %RH) Luftfeuchte.

Die Banden bei 565, 578 und 765  $\text{cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum der trockenen ionischen Flüssigkeit EMIM.ES weisen durch die Wasseraufnahme eine Blauverschiebung auf (Abbildung 4-20). Mit Hilfe von DFT-Rechnungen können die Banden bei 565 und 578  $\text{cm}^{-1}$  O-S-O-Deformations- und Wipp-Schwingungen des Anions zugeordnet werden.<sup>236</sup> Die Blauverschiebung der Bande der Deformationsschwingung in der feuchten ionischen Flüssigkeit kann mit der Wechselwirkung zwischen dem Anion und Wasser erklärt werden, was auch die DFT-Rechnungen zeigen (Abbildung 4-21, Tabelle 4-6 und Tabelle 4-7). Durch die Wechselwirkung der ionischen Flüssigkeit mit Wasser werden diese Bindungen im Vergleich zur reinen ionischen Flüssigkeit verstärkt, was zu der Blauverschiebung der Banden führt.<sup>237</sup>

**Tabelle 4-6:** Ausgewählte harmonische Wellenzahlen  $\omega$ , IR-Bandenintensität  $I_{IR}$  und Raman-Streuquerschnitte  $\sigma_{Raman}$  (B3LYP/6-31+G\*) der in Abbildung 4-21 dargestellten Strukturen von EMIM.ES und EMIM.ES + H<sub>2</sub>O.

	EMIM.ES			EMIM.ES + H <sub>2</sub> O		
Schwingung	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$I_{IR} / \text{km mol}^{-1}$	$\sigma_{Raman} / 10^{-36} \text{ m}^2 \text{ sr}^{-1}$	$\omega / \text{cm}^{-1}$	$I_{IR} / \text{km mol}^{-1}$	$\sigma_{Raman} / 10^{-36} \text{ m}^2 \text{ sr}^{-1}$
$\delta(\text{O-S-O})$	525	15	24	527	35	22
$\omega(\text{O-S-O})$	540	44	14	541	44	10
$\nu(\text{S-OCH}_2\text{CH}_3)$	732	258	73	745	230	59
$\nu_{\text{sym}}(\text{O=S=O})$	983	284	102	984	340	85
$\nu_{\text{asym}}(\text{O=S=O})$	1235	441	15	1217	351	9
$\nu(\text{O-CH}_2\text{CH}_3)$	3044	25	9	3054	29	47
$\nu(\text{N-CH}_3)$	3075	41	97	3060	56	101
$\nu(\text{C2-H})$	3216	658	79	3162	276	22
				3166	198	66
$\nu_{\text{sym}}(\text{C4,5-H})$	3315	1	53	3317	1	49

$\delta$  – Deformationsschwingung, in der Ebene;  $\omega$  – Kippschwingung;  $\nu$  – Streckschwingung; sym – symmetrisch; asym – asymmetrisch



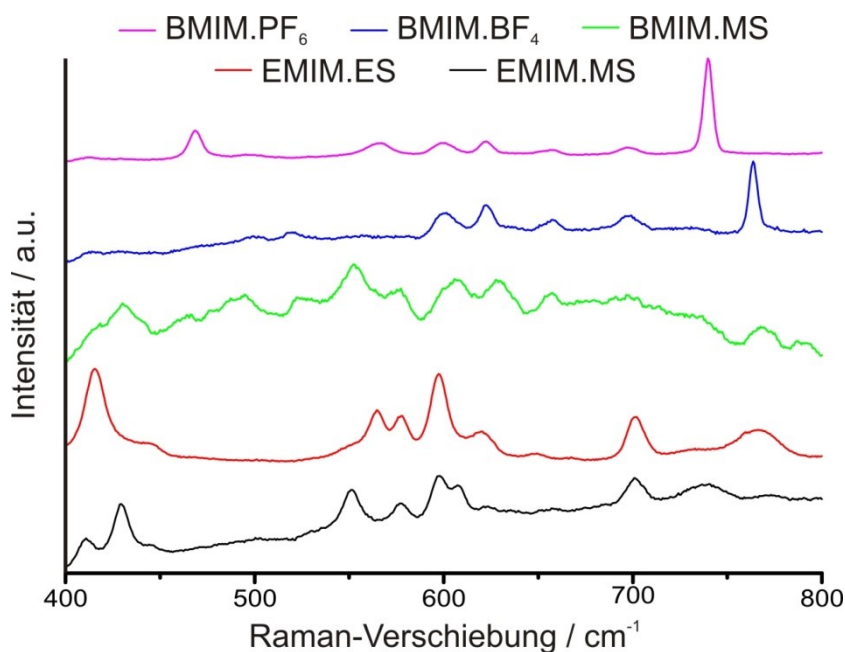
**Abbildung 4-21:** Berechnete Strukturen (B3LYP/6-31+G\*)<sup>238</sup> von EMIM.ES bzw. EMIM.ES + H<sub>2</sub>O nach Startstrukturen von EMIM.ES laut Dhumal *et al.*<sup>236</sup> und von EMIM.ES + H<sub>2</sub>O laut Zhang *et al.*<sup>162</sup> und Köddermann *et al.*<sup>161</sup>

Die mit 15 cm<sup>-1</sup> am stärksten ausgeprägte Verschiebung im Schwingungsspektrum von EMIM.ES ist bei der Bande bei 765 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Noack *et al.* ordnen diese Bande hauptsächlich den Ring-C-H-Schwingungen im Kation zu.<sup>239</sup> Dem entgegen steht eine Studie über die Bandenzuordnung des EMIM-Kations in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten, in der im Bereich von 705 bis 800 cm<sup>-1</sup> keine Banden beobachtet wurden.<sup>240</sup> In einer weiteren Studie über die Zuordnung von Schwingungsbanden anhand von EMIM.Br wird eine Bande bei 758 cm<sup>-1</sup> beobachtet, die aber von sehr geringer Intensität ist.<sup>241</sup> Ferner wurde mit 20 cm<sup>-1</sup> eine ähnlich starke Blauverschiebung der S-OH-Streck-Schwingung für EMIM.HSO<sub>4</sub> (bei 850 cm<sup>-1</sup>) beobachtet, welches hoher Luftfeuchte ausgesetzt wurde.<sup>242</sup> Beim Vergleich der Raman-Spektren der fünf untersuchten ionischen Flüssigkeiten im Bereich von 700 bis 800 cm<sup>-1</sup> sind bei BMIM.BF<sub>4</sub> und BMIM.PF<sub>6</sub>, abgesehen von den (intensiven) Banden der Anionen, keine weiteren Banden zu erkennen (Abbildung 4-22). Daher wird die Bande bei 765 cm<sup>-1</sup> im Spektrum von EMIM.ES dem Anion, genauer der S-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Streckschwingung, zugeordnet (Tabelle 4-6 und Tabelle 4-7).

**Tabelle 4-7:** Vergleich der experimentell beobachteten Bandenpositionen für EMIM.ES bei trockener Atmosphäre und Wellenzahldifferenzen zwischen den Spektren der feuchten und trockenen ionischen Flüssigkeit im Vergleich zu den berechneten Wellenzahldifferenzen von EMIM.ES und EMIM.ES + H<sub>2</sub>O.

<i>Raman-Verschiebung (trocken) / cm<sup>-1</sup></i>	<i>ΔRaman-Verschiebung (feucht-trocken) / cm<sup>-1</sup></i>	<i><math>\tilde{\nu}</math> (IR, trocken) / cm<sup>-1</sup></i>	<i>Δ<math>\tilde{\nu}</math> (feucht-trocken) / cm<sup>-1</sup></i>	<i>Δω / cm<sup>-1</sup></i>
565	6	567		2
578	4	578	0	1
765	15	768	7	13
1022	0	1020	-4	1
1225	-6	1227	-8	-18
2905	2	2901	5	10
2968	0	2982	5	-15*
3106	8	3105	6	*
3158	8	3151	2	2

\* Der Unterschied der Wellenzahldifferenzen zwischen der CH-Streckschwingung von EMIM.ES und EMIM.ES + H<sub>2</sub>O lässt sich anhand der Unterschiede der beiden Strukturen, insbesondere im Bereich der (N)-CH<sub>3</sub>-Gruppe erklären (Abbildung 4-21). Zudem beschreiben die berechneten Strukturen Gasphasenstrukturen, Wechselwirkungen zu weiteren Molekülen der Flüssigkeits-Umgebung und Anharmonizität wie Fermi-Resonanzen werden nicht berücksichtigt.<sup>243</sup>

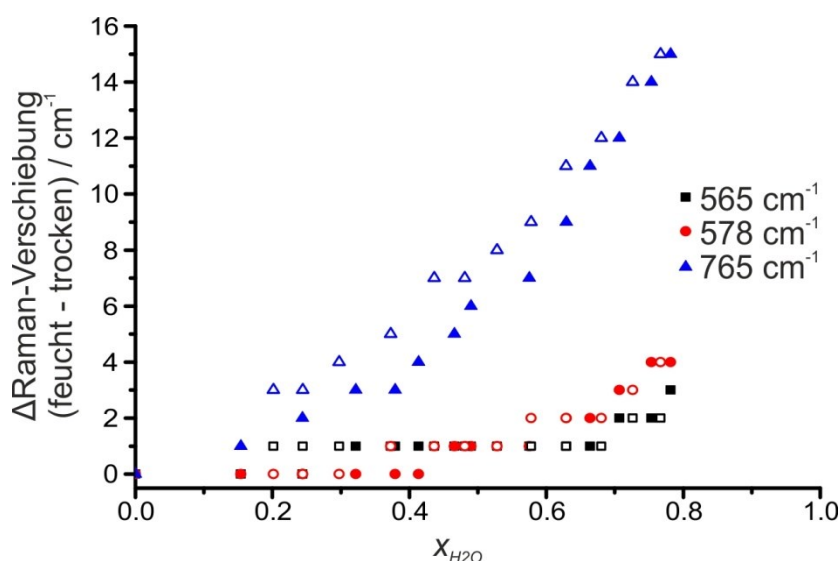


**Abbildung 4-22:** Raman-Spektren der untersuchten ionischen Flüssigkeiten bei trockener Atmosphäre.



Erklären lässt sich die Blauverschiebung der S-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Streckschwingung anhand des Mikrosolvatations-Verhaltens des Bisulfat-Anions.<sup>244</sup> Die Solvation verstärkt die S-O-Bindung, da sich die berechnete Polarisierung der Oδ<sup>-</sup>-Hδ<sup>+</sup>-Bindung mit Erhöhung der Wasserstoffbrückenbindungsstärke ebenfalls erhöht. Der gegenteilige Effekt wurde bei Temperatur-abhängigen Raman-Spektren mit der Rotverschiebung der S-OH-Streckschwingung bei Erhöhung der Temperatur beobachtet, da hier die Wasserstoffbrückenbindungen durch die Temperaturerhöhung gebrochen werden.<sup>245</sup>

Die Bandenpositionen ändern sich mit dem Stoffmengenanteil von Wasser in der ionischen Flüssigkeit (Abbildung 4-23). Der Zusammenhang zwischen der Banden-Verschiebung und dem Stoffmengenanteil von Wasser ist nicht linear, da die Wasseraufnahme in mehreren Schritten stattfindet.<sup>162,246</sup> Für EMIM.ES wurde gezeigt, dass aufgenommenes Wasser zunächst nur mit dem Sulfat-Anion wechselwirkt und erst ab einem bestimmten Wasseranteil auch mit den CH-Gruppen des Kations.<sup>162</sup> Bei EMIM.BF<sub>4</sub> wurde hingegen beobachtet, dass sich zunächst Wassercluster bilden und erst ab einem bestimmten Wasseranteil die Wechselwirkungen mit der ionischen Flüssigkeit auftreten.<sup>246</sup>



**Abbildung 4-23:** Bandenposition der Raman-Banden bei 565, 578 und 765 cm<sup>-1</sup> in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil von Wasser (gefüllte Symbole: Bandenposition bei der Wasseraufnahme; ungefüllte Symbole: Bandenposition bei der Wasserabgabe).

Die Reversibilität der Bandenverschiebung wurde überprüft, indem nach der Wasseraufnahme der feuchte Gasstrom durch einen trockenen ersetzt wurde, um so die Wasserabgabe volumetrisch und Raman-spektroskopisch zu beobachten. Die Luftfeuchte wurde durch einen reinen N<sub>2</sub>-Gasstrom auf 9 %RH verringert. Das Tropfenvolumen ging auf das Volumen der

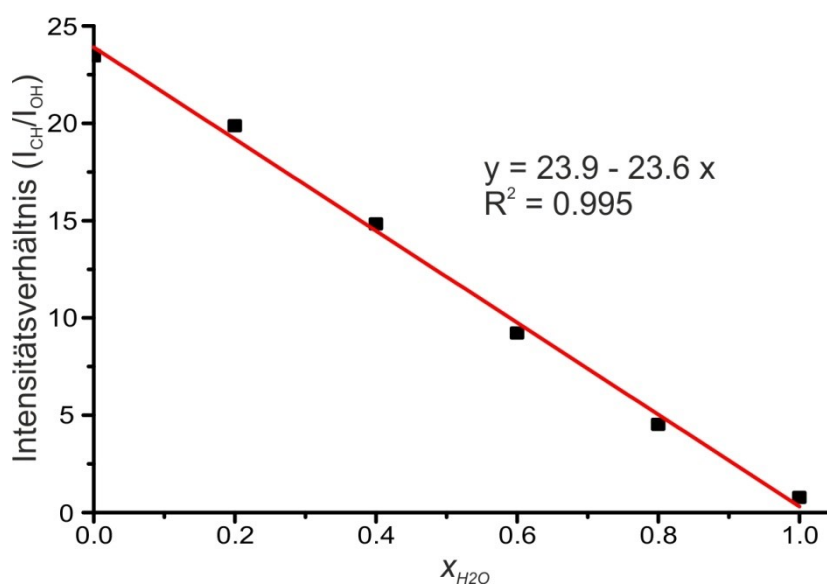
trockenen ionischen Flüssigkeit zurück, ebenso die Bandenpositionen in den Raman-Spektren (Abbildung 4-23). Die Wasseraufnahme und -abgabe bei EMIM.ES im levitierten Tropfen sind daher reversibel. Takamuku *et al.* beobachteten für EMIM.BF<sub>4</sub> ebenfalls eine Reversibilität der Wasseraufnahme<sup>246</sup>, wohingegen Cuadrado-Prado *et al.* für EMIM.ES keine vollständige Desorption des aufgenommenen Wasser in trockener Atmosphäre beobachten.<sup>156</sup>

Neben den Banden, die bei der Wasseraufnahme eine Blauverschiebung durch die Wechselwirkung des Wassers mit der Sulfatgruppe des Anions aufweisen, konnte übereinstimmend mit Literaturangaben<sup>162</sup> auch eine Rotverschiebung der Banden bei 1020 cm<sup>-1</sup> und 1225 cm<sup>-1</sup> in den Raman- und IR-Spektren beobachtet werden (Tabelle 4-5). Die Banden können der symmetrischen (1020 cm<sup>-1</sup>) und antisymmetrischen (1225 cm<sup>-1</sup>) SO<sub>3</sub>-Streckschwingung des Anions zugeordnet werden. Die Rotverschiebung der SO<sub>3</sub>-Streckschwingung deutet darauf hin, dass die Wasserstoffbrückenbindung zwischen Wasser und dem Anion stärker ist als die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation in der reinen ionischen Flüssigkeit. Der Betrag der Rotverschiebung von 6 bzw. 8 cm<sup>-1</sup> (Raman bzw. IR) der antisymmetrischen SO<sub>3</sub>-Streckschwingung stimmt mit der beobachteten Verschiebung der Bande in den IR-Spektren von Zhang *et al.* überein.<sup>162</sup> In den IR-Spektren (Abbildung 4-19 unten) ist eine Rotverschiebung um 4 cm<sup>-1</sup> der Bande der symmetrischen SO<sub>3</sub>-Streckschwingung zu erkennen, in den Raman-Spektren vom levitierten Tropfen hingegen nicht (Abbildung 4-19 oben).

Nicht nur der Fingerprint-Bereich ist sensitiv für Veränderungen der Wechselwirkungen zwischen dem Kation und dem Anion einer ionischen Flüssigkeit, auch im CH-Bereich lassen sich Änderungen durch die Wasseraufnahme beobachten.<sup>247</sup> Während in den Raman-Spektren vom levitierten Tropfen bei den Alkyl-Streckschwingungen bei 2905 und 2968 cm<sup>-1</sup> nur geringe Änderungen auftreten, sind die Effekte durch die Wasseraufnahme in den IR-Spektren der ionischen Flüssigkeitsfilme stärker ausgeprägt (Tabelle 4-5). Für beide Banden werden Blauverschiebungen von bis zu 8 cm<sup>-1</sup> beobachtet, welche von Jeon *et al.* bei BMIM.BF<sub>4</sub> ebenfalls detektiert wurden.<sup>233</sup> Die Banden bei 3106 und 3158 cm<sup>-1</sup> können der C2-H-Streckschwingung und den symmetrischen und antisymmetrischen C4,5-H-Streckschwingungen im Imidazolium-Ring zugeordnet werden.<sup>162</sup> Beide Banden zeigen bei Wasseraufnahme eine Blauverschiebung sowohl in den Raman- als auch in den IR-Spektren. Der CH-Bereich ist in den IR-Spektren mit zunehmendem Wasseranteil stärker von der Wasser-Bande überlagert. Die Blauverschiebung lässt sich auf eine schwächere Wechselwirkung zwischen Anion und Kation aufgrund der stärkeren Anion-Wasser-

Wechselwirkung zurückführen. Der Betrag der Blauverschiebungen ist hier aber trotz eines Wasser-Stoffmengenanteils von 0.76 geringer als in der Literatur beobachtet.<sup>162</sup> In der Summe deuten alle beobachteten Bandenverschiebungen auf eine starke Wechselwirkung zwischen Wasser und dem Anion hin, was zu einer Schwächung der Kation-Anion-Wechselwirkung führt.

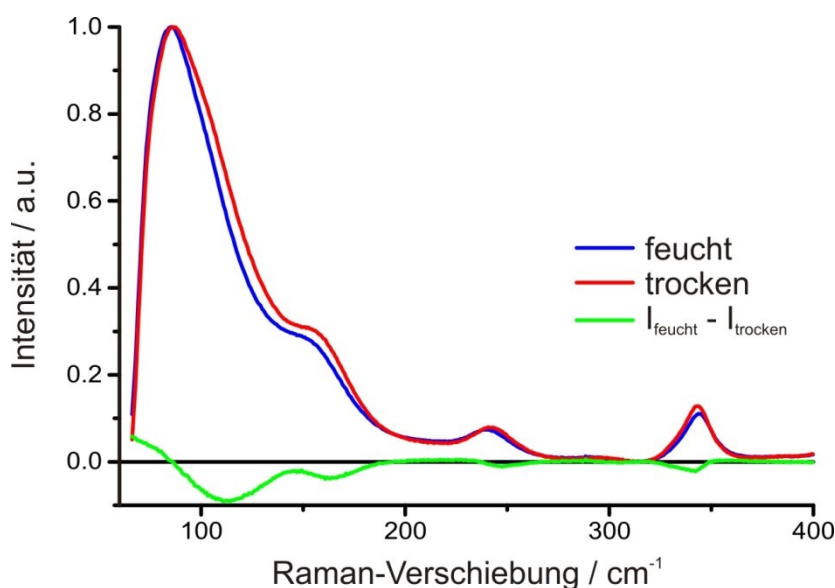
Ein Vorteil der Raman-Spektroskopie gegenüber der Infrarot-Absorptionsspektroskopie ist die Unempfindlichkeit gegenüber Wasser in der Probe. Die Bande der OH-Streckschwingung ( $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ ) von Wasser ist bei niedrigen Konzentrationen dennoch detektierbar (Abbildung 4-19).<sup>248,249</sup> Um die Intensität der Raman-Bande in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil an Wasser in der ionischen Flüssigkeit zu bestimmen, wurden die Raman-Spektren von verschiedenen EMIM.ES/H<sub>2</sub>O-Mischungen aufgenommen. Die aus dem Verhältnis der integralen Intensität der CH-Streckschwingungen von EMIM.ES ( $2783\text{--}3193\text{ cm}^{-1}$ ) und dem Integral der OH-Streckschwingung ( $3257\text{--}3771\text{ cm}^{-1}$ ) von Wasser resultierende Kalibriergerade (Abbildung 4-24) kann zur Berechnung des Stoffmengenanteils von H<sub>2</sub>O in einer EMIM.ES/H<sub>2</sub>O-Mischung genutzt werden.



**Abbildung 4-24:** Verhältnis der Integrale über die CH-Banden von EMIM.ES ( $2783\text{--}3193\text{ cm}^{-1}$ ) sowie des Integrals über die H<sub>2</sub>O-Bande ( $3257\text{--}3771\text{ cm}^{-1}$ ) für EMIM.ES-H<sub>2</sub>O-Mischungen mit unterschiedlichen Stoffmengenanteilen von H<sub>2</sub>O.

Die Wechselwirkungen zwischen den Ionen einer ionischen Flüssigkeit bzw. zwischen den Ionen und Wasser lassen sich zudem im Bereich des fernen Infrarots ( $10\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) beobachten.<sup>250,251</sup> Dieser spektrale Bereich ist der Raman-Spektroskopie zugänglich. In den Raman-Spektren im Bereich von  $50\text{--}200\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 4-25) von EMIM.ES vor bzw. nach

der Wasseraufnahme ist in diesem Bereich eine breite Bande mit einem Maximum bei  $86\text{ cm}^{-1}$  sowie einer Schulter bei  $153\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Zwischen den Spektren der trockenen und der feuchten ionischen Flüssigkeit bestehen nur geringe Unterschiede in diesem spektralen Bereich (siehe Differenzspektrum Abbildung 4-25). Anhand der breiten Bande können keine Aussagen über die Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation der ionischen Flüssigkeit bzw. zwischen der ionischen Flüssigkeit und Wasser getroffen werden.



**Abbildung 4-25:** Raman-Spektren von EMIM.ES im Bereich von  $50\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  bei trockener und feuchter Atmosphäre sowie das Differenzspektrum der beiden Spektren.

In diesem Teil der Arbeit wurden die Auswirkungen einer feuchten Atmosphäre auf levitierte Tropfen verschiedener ionischer Flüssigkeiten untersucht. Dazu wurde die Luftfeuchte um den levitierten Tropfen durch einen Gasstrom variiert. Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten unterschieden sich in ihrer Hygroskopizität. BMIM.PF<sub>6</sub> und BMIM.BF<sub>4</sub> zählen zu den wenig hygroskopischen ionischen Flüssigkeiten, EMIM.ES, EMIM.MS sowie BMIM.MS zu den stark hygroskopischen.

Die volumetrische Analyse der ionischen Flüssigkeiten ergab, dass das Anion einen starken Einfluss auf die Hygroskopizität hat. Die ionischen Flüssigkeiten mit BF<sub>4</sub><sup>-</sup>- bzw. PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anion nehmen im Gegensatz zu den ionischen Flüssigkeiten mit einem Alkylsulfat-Anion wenig Wasser auf. Die Länge der Alkylreste beeinflusst ebenfalls die Menge des aufgenommenen Wassers. Der Einfluss fällt bei den Kation-Alkylresten aufgrund des Übergangs von Ethyl zu Butyl größer aus als bei den Anion-Alkylketten, bei denen Methyl und Ethyl untersucht wurden. Allgemein konnte festgestellt werden, dass mit steigender Kettenlänge die Menge des

aus der Atmosphäre aufgenommenen Wassers sinkt. Demzufolge wurde die größte Wassermenge in EMIM.MS beobachtet. Anhand der volumetrischen Analyse wurden die Stoffmengenanteile von Wasser in der ionischen Flüssigkeit im Gleichgewicht bestimmt, die eine vergleichbare Abhängigkeit von der Struktur der ionischen Flüssigkeit wie die Volumenverläufe zeigen. Die Stoffmengenanteile von Wasser in EMIM.MS und EMIM.ES stimmen jedoch im Gleichgewicht überein. Durch Anpassung der Verläufe der Stoffmengenverhältnisse konnten zudem die Absorptionsraten für die Wasseraufnahme der ionischen Flüssigkeiten bestimmt werden. Die Absorptionsraten der ionischen Flüssigkeiten mit fluorierten Anionen sind größer als die der ionischen Flüssigkeiten mit einem Alkylsulfat-Anion.

Weiterhin wurden die Wechselwirkungen der ionischen Flüssigkeiten mit Wasser Raman-spektroskopisch untersucht. BMIM.BF<sub>4</sub> und BMIM.PF<sub>6</sub> zeigten aufgrund der geringen aufgenommenen Wassermenge keine Änderungen in den Raman-Spektren. Bei den ionischen Flüssigkeiten mit einem Alkylsulfat-Anion waren deutliche Verschiebungen einzelner Banden in den Raman-Spektren zu beobachten. Anhand von EMIM.ES wurden die Verschiebungen detailliert untersucht. Die Bandenverschiebungen können durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den aufgenommenen Wassermolekülen und dem Anion erklärt werden, welche die Wechselwirkung zwischen Kation und Anion schwächen.

### **4.3 Kopplung von UV/Vis- und Raman-Spektroskopie**

In diesem Kapitel wird die Kombination der komplementären Methoden UV/Vis-Absorptionsspektroskopie und Raman-Spektroskopie zur Untersuchung von Silber-Nanopartikeln für die oberflächenverstärkte Raman-Streuung beschrieben. Mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie ist es möglich, die Bildung der Nanopartikel sowie ihren Aggregationszustand zu beobachten. Gleichzeitig können Silber-Nanopartikel als Substrate für die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) verwendet werden. Der realisierte Versuchsaufbau mit der Ultraschallfalle als Probenhalter erlaubt zudem die Untersuchung der Konzentrationsänderung durch die Verdampfung des Lösungsmittels mit beiden spektroskopischen Methoden. Neben der Bildung und Stabilität der Nanopartikel in wässrigen levitierten Tropfen wurden diese auch in einer ionischen Flüssigkeit untersucht. Dabei wurde die Stabilität der Nanopartikel in Abhängigkeit vom Wassergehalt der ionischen Flüssigkeit betrachtet.

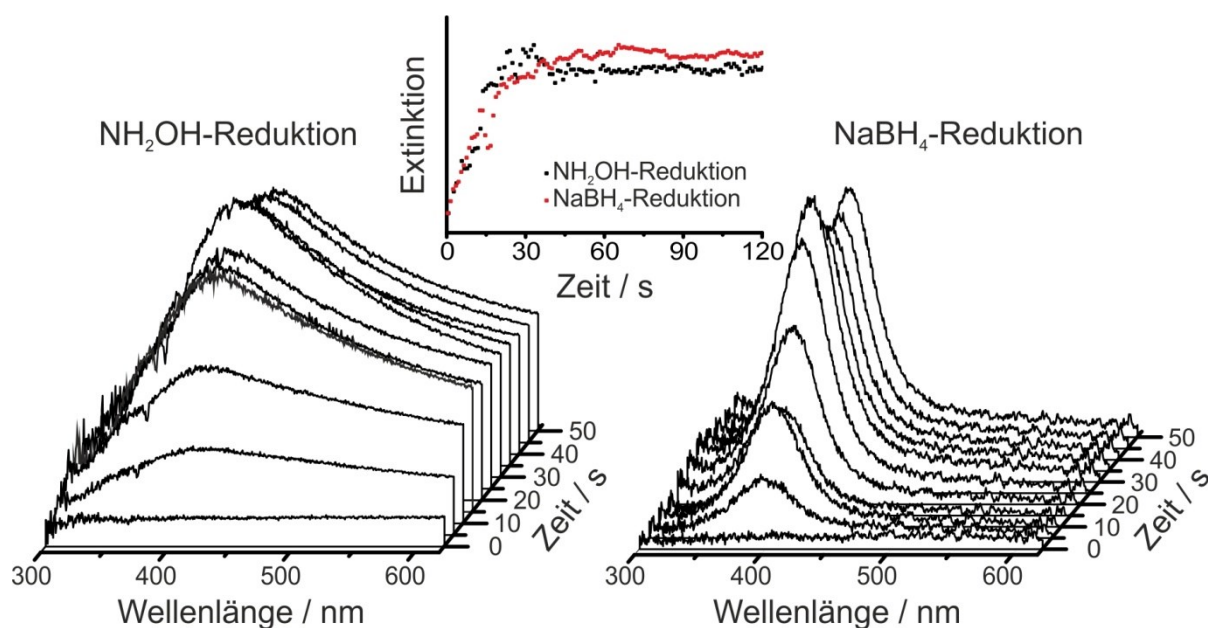
### 4.3.1 Silber-Nanopartikel

Gold- und Silber-Nanopartikel können als Substrate für die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS) eingesetzt werden. Durch die Oberflächenverstärkung der Raman-Signale können deutlich niedrigere Konzentrationen als bei der normalen Raman-Streuung detektiert werden, wodurch Verstärkungsfaktoren im Bereich von  $10^6$  sind bei SERS erreicht werden können.<sup>81,82</sup> Für die Verstärkung der Raman-Streuung sind zwei Effekte relevant: die chemische sowie die elektromagnetische Verstärkung. Diese Effekte und weitere Einflüsse auf die oberflächenverstärkte Raman-Streuung werden in Kapitel 2.2.2 erläutert.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Experimente durchgeführt, bei denen Silber-Nanopartikel im levitierten Tropfen erzeugt, ihre Eignung als Substrat für SERS überprüft und ihre Aggregationsneigung unter verschiedenen Bedingungen untersucht wurde. Die UV/Vis-Extinktionsspektroskopie wurde zur Detektion der plasmonischen Eigenschaften der Nanopartikel verwendet, während simultan ihre Eignung als SERS-Substrat mit Hilfe von Adenin als Testsubstanz untersucht wurde. Adenin ist spektroskopisch bereits gut untersucht, wodurch es sich für die Studien im levitierten Tropfen eignet.<sup>73,252-254</sup> Für die Bildungs- und Stabilitäts-Experimente der Nanopartikel war ein konstantes Tropfenvolumen wichtig, daher wurden die Verdampfungsverluste des Lösungsmittels durch periodische Zugabe von Wasser mit einem Dispenser ausgeglichen. Die Stabilität der Nanopartikel wurde zudem unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

#### 4.3.1.1 Partikelbildung und Charakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde hauptsächlich die Herstellung von Ag-Nanopartikeln durch Reduktion mit Hydroxylamin untersucht. Als Vergleich wurde die Reduktion von  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{NaBH}_4$  herangezogen, da beide Reaktionen bei Raumtemperatur ablaufen. Im Fall der Reduktion mit Hydroxylamin wurde  $\text{AgNO}_3$  ( $3.5 \mu\text{L}$ ,  $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) im levitierten Tropfen vorgelegt und  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}/\text{NaOH}$  ( $0.4 \mu\text{L}$ ,  $30/100 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) mit einem Dispenser zugegeben. Dabei änderte der Tropfen sofort seine Farbe von farblos zu grau und nach einigen Sekunden weiter zu gelb. Ein ähnlicher Farbverlauf wurde bei der Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  beobachtet, hier wurde jedoch  $\text{NaBH}_4$  ( $5 \mu\text{L}$ ,  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) im levitierten Tropfen vorgelegt und  $\text{AgNO}_3$  ( $0.5 \mu\text{L}$ ,  $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) hinzugegeben.



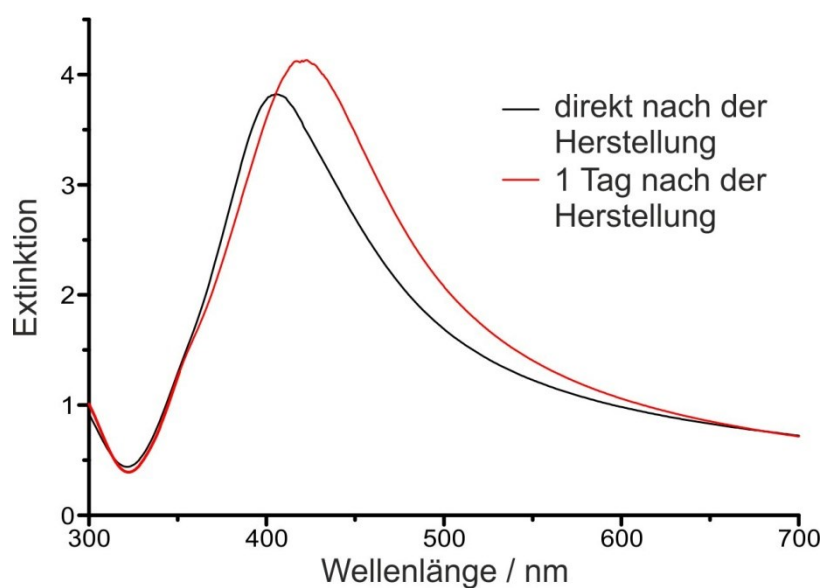
**Abbildung 4-26:** UV/Vis-Spektrenverläufe bei der Reduktion von  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  (links) bzw.  $\text{NaBH}_4$  (rechts). Bildeinschub: zeitlicher Verlauf der normierten Extinktion bei der Wellenlänge des Banden-Maximums für die  $\text{NH}_2\text{OH}$ -Reduktion (schwarz) und  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion (rot) von  $\text{AgNO}_3$ .

Die *in situ* aufgenommenen UV/Vis-Extinktionsspektren zeigen, dass sofort nach der Zugabe von  $\text{NH}_2\text{OH}$  eine Absorptionsbande von Ag-Nanopartikeln erkennbar ist (Abbildung 4-26 Bildeinschub). Nach 30 s wurde keine weitere Intensitätszunahme beobachtet. Das Maximum der Bande verschiebt sich von 420 nm (5 s nach Zugabe) zu 411 nm (30 s nach Zugabe). Die Halbwertsbreite der Absorptionsbande nimmt im gleichen Zeitintervall von 260 nm auf 160–180 nm ab. Die Intensität, Position und Halbwertsbreite der Bande ist nach 30 Sekunden konstant (Abbildung 4-26 Bildeinschub). Ein ähnlicher Zeitverlauf wurde bei der Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  beobachtet. Sofort (1 s) nach Zugabe des  $\text{AgNO}_3$  ist die für Ag-Nanopartikel typische Absorptionsbande in den Extinktionsspektren zu erkennen (Abbildung 4-26). Das Maximum der Intensität wird ebenfalls nach rund 30 Sekunden erreicht. Im Gegensatz zur Reduktion mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  weist die Bande ein Maximum bei 391 nm mit einer geringeren Halbwertsbreite von 50 nm auf. Sowohl die Halbwertsbreite als auch ihre Position ändern sich im Verlauf des Experimentes (120 s) nicht.

Die Partikelgrößen der durch  $\text{NH}_2\text{OH}$ -Reduktion erzeugten Nanopartikel wurden während der Synthese durch SAXS-Messungen am BESSY II bestimmt. Die Auswertung der SAXS-Daten, die 3 min nach Beginn der Partikelsynthese aufgenommen wurden, lässt auf Partikeldurchmesser im Bereich von 10–12 nm schließen. Die mit 33 % sehr hohe Polydispersität passt gut zu den großen Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden (>160 nm) in den

Extinktionsspektren, stellt aber auch ein großes Problem bei der Auswertung der SAXS-Daten zur Partikelgrößenbestimmung dar.

Vergleichsmessungen zur Bestimmung der Partikelgröße an Ag-Kolloiden, die in einem größeren Maßstab extern in einem Glasgefäß hergestellt wurden, wurden mittels SAXS und TEM durchgeführt. Zu  $\text{AgNO}_3$  ( $1000\ \mu\text{L}$ ,  $1.1 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$ ) wurde  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}/\text{NaOH}$  ( $100\ \mu\text{L}$ ,  $30/100 \times 10^{-3}\ \text{mol L}^{-1}$ ) gegeben. Die Lösung wurde direkt nach Reduktionsmittelzugabe geschüttelt. Sowohl die TEM als auch die SAXS-Messungen wurden an Kolloiden durchgeführt, die einen Tag alt waren. Als Partikelgrößen wurden  $50\ \text{nm}$  (37 % Polydispersität, SAXS) bzw.  $31 \pm 20\ \text{nm}$  (TEM) bestimmt. Die Partikelgröße von  $31\text{--}50\ \text{nm}$  liegt zwischen den von Leopold und Lendl<sup>178</sup> bzw. Papadopoulou und Bell<sup>252</sup> angegebenen Größen von  $34\ \text{nm}$  bzw.  $80\ \text{nm}$ . Die *in situ* bestimmten Partikelgrößen sind demnach signifikant kleiner als die der einen Tag gealterten Kolloide. Dieser Unterschied kann mit dem Alter der Nanopartikel erklärt werden. Bei den *in situ* gemessenen Partikeln wachsen die Partikel hauptsächlich durch Koaleszenz kleiner Nuklei.<sup>184</sup> Nach der schnellen Bildung der Partikel innerhalb von  $1\ \text{min}$  können die Partikel im Laufe eines Tages noch langsam weiter anwachsen, oder aggregieren. Dies äußert sich auch in einer Rotverschiebung der Plasmonenbande um rund  $15\ \text{nm}$  zwischen Spektren, die direkt nach der Herstellung der Partikel gemessen wurden und Spektren, die nach einem Tag aufgenommen wurden (Abbildung 4-27).



**Abbildung 4-27:** Extinktionsspektren von durch Reduktion mit Hydroxylamin hergestellten Ag-Kolloiden, aufgenommen direkt nach der Synthese (schwarz) und einen Tag später (rot).

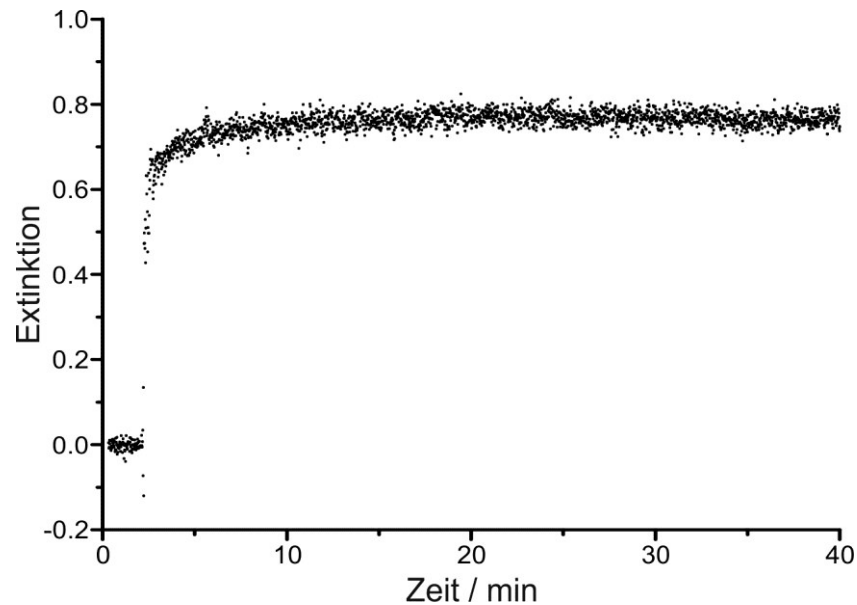


Bei der Bildung der Nanopartikel durch die Reduktion mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  handelt es sich um einen schnellen Prozess, da die Plasmonenbande sofort nach Reduktionsmittelzugabe zu erkennen ist. Die Farbe der Suspension ist zunächst grau, was auf sehr kleine Partikelgrößen (0.5–5 nm) zu Beginn der Partikelbildung schließen lässt.<sup>255</sup> Anschließend tritt die Agglomeration der Partikel auf, wobei die Polydispersität niedriger als zu Beginn, aber noch immer hoch ist. Ähnliche Schritte bei der Partikelbildung wurden bei der Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  beobachtet.<sup>186</sup> Der erste Schritt ist die schnelle Bildung von Nuklei, welche im zweiten Schritt zu größeren Partikeln agglomerieren. Da der erste Schritt unter vollständigem Verbrauch der  $\text{Ag}^+$ -Ionen abläuft, kann das Wachstum im zweiten Schritt nur durch die Koaleszenz der Nuklei stattfinden. Der Koaleszenz-Schritt steht im Gegensatz zum Partikelwachstums-Model von LaMer und Dinegar aus dem Jahr 1950<sup>256</sup>, bei dem das Partikelwachstum ausschließlich durch die Anlagerung von Monomeren (in diesem Fall  $\text{Ag}^+$ -Ionen) auf der Oberfläche der Nuklei vorgeschlagen wird.<sup>98,186</sup> Ferner wurden für beide Reduktionsmittel mit einem anfänglich linearen Anstieg und anschließend konstanter Extinktion ähnliche Zeitverläufe für die Intensität der Plasmonenbande beobachtet. Daher lässt sich vermuten, dass die Mechanismen der Partikelentstehung bei der Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{NH}_2\text{OH}$  ähnlich sind.

Trotz der oben beschriebenen Ähnlichkeiten sind die Größen der erzeugten Nanopartikel unter Verwendung der beiden Reduktionsmittel unterschiedlich, was anhand der Extinktionspektren (Abbildung 4-26) deutlich wird. Während bei der Reduktion mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  Partikel mit einer breiten Größenverteilung erhalten werden (Abbildung 4-26, 30–37 % Polydispersität), weist die Absorptionsbande bei Verwendung von  $\text{NaBH}_4$  als Reduktionsmittel mit ~50 nm eine schmale Halbwertsbreite auf, was auf eine enge Partikelgrößenverteilung schließen lässt.<sup>185</sup> Die Oxidation von  $\text{BH}_4^-$  führt zu nicht-reduktiven Borat-Spezies, die in der Lösung verbleiben.<sup>186</sup> Bei der Oxidation von  $\text{NH}_2\text{OH}$  bilden sich hingegen hauptsächlich gasförmige Produkte wie  $\text{N}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$ <sup>257</sup>, welche aus der Suspension verdampfen und somit keinen stabilisierenden Effekt auf die Nanopartikel ausüben können. Dies kann die viel höhere Polydispersität der Nanopartikel bei der Reduktion mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  im Gegensatz zur Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  erklären.

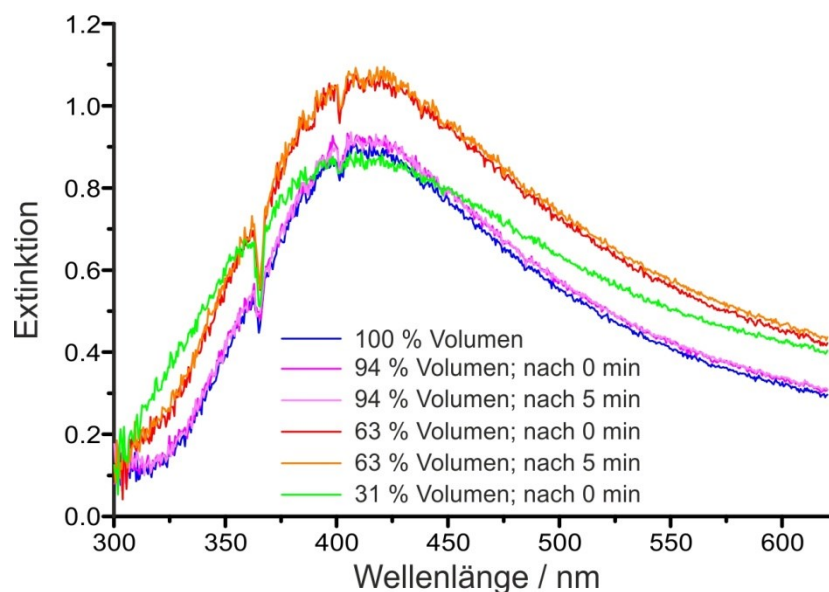
Die durch Reduktion mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  erzeugten Silber-Nanopartikel wurden auf ihre Stabilität untersucht, indem die Partikel im levitierten Tropfen synthetisiert und das Volumen des Tropfens durch periodische Zugabe von Wasser für 40 Minuten konstant gehalten wurde (Abbildung 4-28). Nach der schnellen Bildung der Nanopartikel steigt die Intensität der

Extinktionsbande in den ersten 10 Minuten nach ihrer Erzeugung noch schwach an. Danach bleibt sie auf einem konstanten Niveau, was für die Stabilität der Partikel bei konstantem Volumen in diesem Zeitraum spricht.



**Abbildung 4-28:** Zeitlicher Verlauf der Extinktion bei der Wellenlänge am Maximum der Plasmonenbande (409 nm).

Im folgenden Schritt wurde die Verdampfung des Tropfens mittels UV/Vis beobachtet. Dabei wurde bei verschiedenen Volumina (94 %, 63 % und 31 % des Anfangsvolumens) die Verdampfung durch erneute Zugabe von Wasser für jeweils 5 Minuten unterbrochen, um in dieser Zeit ein konstantes Tropfenvolumen zu gewährleisten. Die Extinktionsspektren zu den verschiedenen Volumina sind in Abbildung 4-29 dargestellt. Die in Kapitel 3.4.1 erörterte Abhängigkeit der Extinktionsspektren vom Tropfenvolumen kann hier vernachlässigt werden, da die Spektren normiert sind und nur die Position und Halbwertsbreite der Extinktionsbanden betrachtet werden.



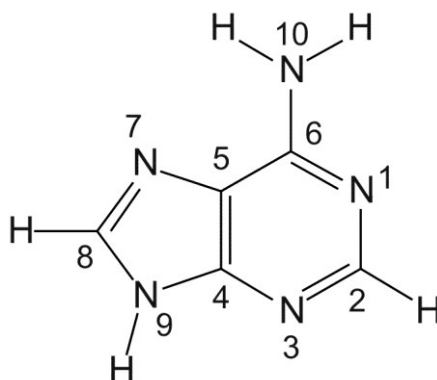
**Abbildung 4-29:** UV/Vis-Extinktionsspektren von Ag-Nanopartikeln in verschiedenen Stadien der Tropfenverdampfung.

Nach Verdampfen des Wassers auf 94 % des Ausgangsvolumens sind in den Extinktionsspektren keine Veränderungen gegenüber den Extinktionsspektren bei 100 % Tropfenvolumen zu erkennen, das Maximum der Plasmonenbande liegt bei 414 nm und die Halbwertsbreite bei ~160 nm. Eine Verbreiterung der Absorptionsbande auf ~200 nm ist nach Verdampfen des Tropfens auf 63 % des Anfangsvolumens zu beobachten. Während das Volumen bei diesem Wert konstant gehalten wurde, traten keine Änderungen in den Spektren auf. Bei Verdampfen auf 31 % des Anfangsvolumens verbreiterte sich die Absorptionsbande weiter auf ~230 nm, was auf eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung schließen lässt (Abbildung 4-29). Die Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung wird durch die Aggregation der Partikel hervorgerufen, da die Partikelbildung zu Beginn der Verdampfung bereits abgeschlossen ist. Anhand der Extinktionsspektren kann festgestellt werden, dass die Verringerung des Volumens und die damit einhergehende Erhöhung der Partikelkonzentration einen starken Einfluss auf die Stabilität der Nanopartikel ausüben und zur Aggregation der Partikel führen. Während der Phasen mit konstantem Tropfenvolumen wurden keine Veränderungen in den Extinktionsspektren beobachtet, was darauf hindeutet, dass bei konstantem Tropfenvolumen keine Aggregation auftritt, oder in einem so geringem Maß, dass diese anhand der UV/Vis-Spektren nicht zu beobachten ist. Die Aggregation von Nanopartikeln im verdampfenden, levitierten Tropfen wurde von Tijerino *et al.* an Silica-Nanopartikeln untersucht und ebenfalls auf die Konzentrationserhöhung zurückgeführt.<sup>258</sup>

Während der Verdampfung führt die erhöhte Partikel-Konzentration an der Tropfenoberfläche dazu, dass die Aggregation an der Oberfläche beginnt.<sup>258</sup>

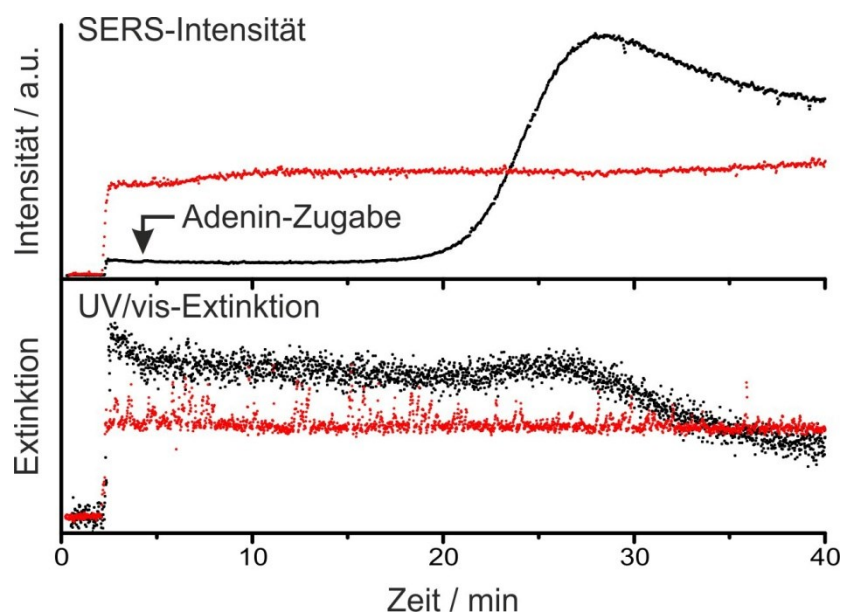
#### 4.3.1.2 Analyt-Einfluss auf die Partikelbildung und -aggregation

Zur Untersuchung der hergestellten Nanopartikel durch SERS-Messungen wurde Adenin als Testsubstanz verwendet (Abbildung 4-30, Endkonzentration  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) und Raman- sowie UV/Vis-Spektroskopie simultan eingesetzt. Zunächst wurde der Einfluss von Adenin auf die Partikelbildung untersucht. Hierzu wurde Adenin zusammen mit AgNO<sub>3</sub> im Tropfen vorgelegt und NH<sub>2</sub>OH · HCl hinzugegeben. So konnte die Partikelbildung nicht nur über die Extinktion sondern auch mittels Raman-Spektroskopie untersucht werden. Als Indikator für die SERS-Aktivität der Nanopartikel wurde der zeitliche Intensitätsverlauf der Ring-Atem-Schwingung von Adenin (730–740 cm<sup>-1</sup>) dargestellt (Abbildung 4-32).



**Abbildung 4-30:** Strukturformel von Adenin mit Atomnummerierung.

Die Bildung der Nanopartikel ist auch in Anwesenheit von Adenin ein schneller Prozess. Sowohl in den Extinktions- als auch in den Raman-Spektren sind sofort nach der Zugabe des Reduktionsmittels Signale zu erkennen. Die Absorptionsbande der Silbernanopartikel sowie deren zeitlicher Verlauf unterscheiden sich nicht von der Nanopartikel-Erzeugung in Abwesenheit von Adenin. Bereits in dem ersten Raman-Spektrum (2 s) nach der NH<sub>2</sub>OH-Zugabe ist die Adenin-Signatur zu erkennen. Dies unterstützt die Beobachtung der schnellen Bildung von Nanopartikeln aus den UV/Vis-Spektren (Abbildung 4-31).



**Abbildung 4-31:** oben: zeitliche Verläufe der SERS-Intensität der Bande der Ring-Atemschwingung von Adenin bei  $\sim 740\text{ cm}^{-1}$  für die Nanopartikel-Erzeugung in Anwesenheit von Adenin (rot) und für die Nanopartikel-Erzeugung mit anschließender Adenin-Zugabe (schwarz); unten: zeitlicher Verlauf der Extinktion am Maximum der Plasmonenbande (416 nm) für die Nanopartikel-Erzeugung in Anwesenheit von Adenin (rot) und zeitlicher Verlauf der Extinktion (vervielfacht) bei 620 nm für die Nanopartikel-Erzeugung mit anschließender Adenin-Zugabe (schwarz).

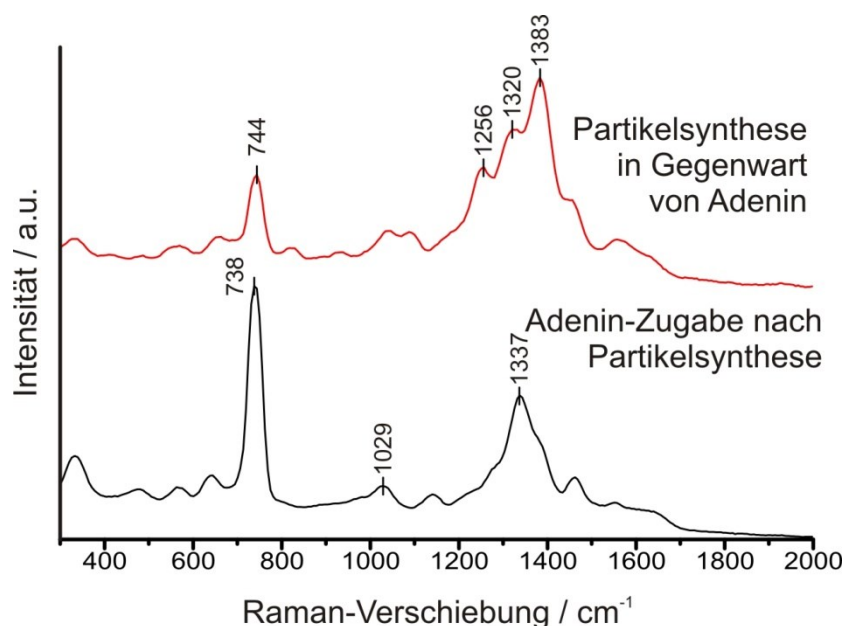
Die SERS-Signalintensität bleibt bei einem konstanten Tropfenvolumen konstant (Abbildung 4-31 oben), ebenso wie die Intensität des Maximums der Plasmonenbande (Abbildung 4-31 unten). Nach rund 40 Minuten ist ein leichter Anstieg in der SERS-Intensität sowie ein leichter Abfall der Intensität am Maximum der Plasmonenbande zu erkennen (Abbildung 4-31), was für den Beginn einer Adenin-induzierten Aggregation spricht. Die Analyt-induzierte Aggregation tritt deutlich später auf als bei der Zugabe des Analyten nach der Partikelsynthese.<sup>259</sup> Die in Abwesenheit von Adenin erzeugten Nanopartikel dagegen zeigten über den beobachteten Zeitraum von 40 Minuten keine Veränderungen.

Zum Vergleich wurden die Nanopartikel in Abwesenheit von Adenin synthetisiert und dieses nach der Partikelsynthese zugegeben. Zusätzlich zum zeitlichen Verlauf der SERS-Intensität wurde hier die Extinktion bei 620 nm zur Auswertung herangezogen, um die Extinktion in der Nähe der Raman-Anregungswellenlänge von 633 nm widerzuspiegeln (Abbildung 4-31). Rund 15 Minuten nach der Partikelsynthese und der Adenin-Zugabe beginnt die SERS-Intensität anzusteigen. Zu diesem Zeitpunkt beginnt die Analyt-induzierte Aggregation, was anhand von einem leichten Anstieg der Extinktion bei 620 nm erkennbar ist. Durch die Aggregation nimmt die Intensität der Plasmonenbande der Ag-Nanopartikel ab und das

Extinktionsspektrum weist nur noch einen breiten Untergrund auf. Dabei erreicht die Extinktion bei der Raman-Anregungswellenlänge ein Maximum (bei 25 min), welches mit der höchsten Intensität in den SERS-Spektren zusammentrifft. Da anstelle der Extinktion bei 633 nm die Extinktion bei 620 nm aufgetragen wird, tritt das Maximum früher auf. Zum Zeitpunkt der maximalen SERS-Intensität haben die optischen Eigenschaften ihr Optimum für die SERS-Verstärkung erreicht. Sobald dieses Optimum der optischen Eigenschaften nicht mehr gegeben ist, sinken sowohl die Extinktion bei der Raman-Anregungswellenlänge als auch die SERS-Intensität aufgrund weiterer Aggregation ab.

Da in diesem Experiment auf Aggregationsmittel verzichtet und das Tropfenvolumen konstant gehalten wurde, ist die beobachtete Aggregation auf die Zugabe von Adenin zurückzuführen. In beiden Fällen wurde die gleiche Adenin-Konzentration eingesetzt, so dass die Aggregation aufgrund unterschiedlicher Konzentrationen ausgeschlossen werden kann. Die Analyt-induzierte Aggregation findet bei der Zugabe von Adenin nach der Partikelsynthese schneller statt als bei den in Anwesenheit von Adenin erzeugten Nanopartikeln. Analyt-induzierte Aggregation wurde für höhere Konzentrationen von Adenin sowie für zwei weitere Nukleobasen bei durch  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion hergestellten Ag-Nanopartikeln beobachtet.<sup>260</sup> Die Neigung zur Aggregation der durch  $\text{NH}_2\text{OH}$ -Reduktion synthetisierten Ag-Nanopartikel wurde zudem für Alizarin als Analyt beobachtet.<sup>261</sup> Die Analyt-induzierte Aggregation ist nicht nur im Fall von Ag-Nanopartikeln ein wichtiger Faktor bei SERS.<sup>76,262</sup>

Zusätzlich ist in den SERS-Spektren von Adenin, welches nach der Partikelsynthese zur Lösung hinzugegeben wurde, eine Abhängigkeit der SERS-Signatur von der Aggregation sichtbar. Während der Verdampfung des Lösungsmittels sind eine Blau-Verschiebung der Ring-Atem-Schwingung von  $735$  zu  $746\text{ cm}^{-1}$  sowie abnehmende Signalintensitäten der Banden bei  $968$ ,  $1029$  und  $1273\text{ cm}^{-1}$  in den Spektren sichtbar (Tabelle 4-8). Da die Umgebung einen Einfluss auf die Position einer Schwingungsbande hat, deutet die Verschiebung auf eine Änderung der Orientierung der Adenin-Moleküle auf der Partikeloberfläche während der Aggregation hin.



**Abbildung 4-32:** SERS-Spektrum von Adenin, welches bei der Nanopartikel-Synthese anwesend war (rot) bzw. anschließend zugegeben wurde (schwarz).

**Tabelle 4-8:** Bandenzuordnungen ausgewählter Schwingungen von Adenin nach Giese *et al.*<sup>73</sup> und Papadopoulou *et al.*<sup>252</sup>

Raman-Verschiebung / $\text{cm}^{-1}$	Mögliche Zuordnung
744	Ring-Atemschwingung
968	$\delta(\text{N7-C8-N9})$ , $\delta/\gamma(\text{N10-H12})$
1029	$\rho(\text{NH}_2)$
1256	$\delta/\gamma(\text{C8-H, N9-H})$ , $\nu(\text{N7-C8})$
1273	$\rho(\text{NH}_2)$ , $\delta/\gamma(\text{C8-H})$ , $\nu(\text{C5-N7, N1-C2})$
1320	$\nu(\text{C2-N3, N1-C2, C5-C6, C5-N7})$
1337	$\delta/\gamma(\text{C2-H, C8-H, N9-H})$ , $\nu(\text{C6-N1, C8-N9, N3-C4, C5-N7, N1-C2})$
1383	$\delta/\gamma(\text{C2-H, N9-H})$ , $\nu(\text{C8-N9, C4-N9})$

$\delta$  – Deformationsschwingung, in der Ebene;  $\gamma$  – Deformationsschwingung, aus der Ebene;  $\rho$  – Pendelschwingung;  $\nu$  – Streckschwingung

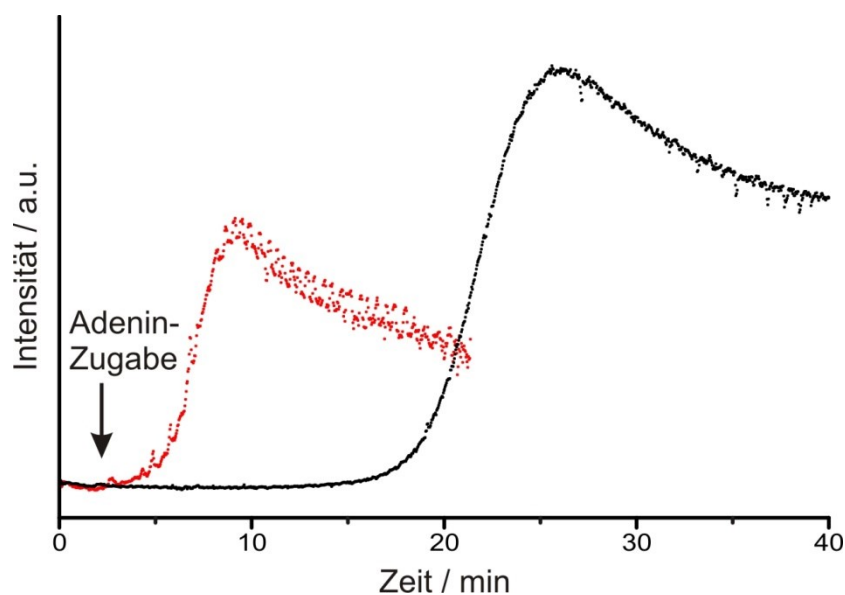
In den beiden Experimenten bei denen Adenin mittels SERS untersucht wurde, enthielt der levitierte Tropfen die gleichen Substanzen, d.h. durch  $\text{NH}_2\text{OH}$ -Reduktion hergestellte Ag-Nanopartikel und Adenin. Die Konzentrationen unterscheiden sich ebenfalls nicht, lediglich der Zeitpunkt der Adenin-Zugabe ist verschieden. Dennoch treten signifikante Unterschiede in den SERS-Spektren von Adenin auf (Abbildung 4-32). Während das SERS-Spektrum von

Adenin, welches nach der Partikelsynthese zur Lösung hinzugegeben wurde, Ähnlichkeiten mit typischen SERS-Spektren von Adenin (10 ppm,  $7.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7, auf  $\text{NH}_2\text{OH}$ -reduzierten Ag-NP)<sup>252</sup> aufweist, treten bei den SERS-Spektren von Adenin, welches bei der Partikelsynthese bereits in der Lösung vorhanden war, Unterschiede im Bereich zwischen  $\sim 1250$  und  $1400 \text{ cm}^{-1}$  und in der relativen Intensität der Bande bei  $\sim 740 \text{ cm}^{-1}$  auf (Abbildung 4-32). Der Vergleich der SERS-Spektren mit Raman-Spektren an polykristallinem Adenin sowie theoretischen Berechnungen weist auf eine aufrechte Orientierung von Adenin mit einer Bindung über den N7- oder N3-Stickstoff zur Partikeloberfläche hin (siehe Atomnummerierung in Abbildung 4-30).<sup>73,253</sup> Die Orientierung von Adenin auf Partikeloberflächen ist derzeit aber noch in der Diskussion.<sup>252-254</sup>

Die größten spektralen Unterschiede zwischen den SERS-Spektren von vorgelegtem bzw. hinzugegebenem Adenin treten in einem Bereich auf, der für die Orientierung des Adenin-Moleküls auf der Partikeloberfläche empfindlich ist ( $1200\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>73</sup> Für die N7-C5-Streckschwingung bei  $1333 \text{ cm}^{-1}$  wurden in Abhängigkeit des verwendeten Substrats unterschiedliche relative Intensitäten angegeben. Auf einer Ag-Elektrode bzw. einem Ag-Inseldfilm wurde eine niedrige relative Intensität dieser Bande beobachtet, woraus auf eine gekippte Geometrie des Adenin-Moleküls auf der Oberfläche geschlossen wurde. Im Gegensatz dazu wurden bei Ag-Kolloiden hohe relative Intensitäten beobachtet, was mit einer orthogonalen Anordnung interpretiert wurde.<sup>73</sup> Die beobachteten Intensitätsunterschiede können somit mit Unterschieden in der Orientierung des Adenins auf der Partikeloberfläche zwischen Partikeln, die unter Anwesenheit von Adenin synthetisiert wurden und den Partikeln, zu denen Adenin nach der Synthese zugegeben wurde, erklärt werden.

Die Orientierung von Adenin auf einem Silber-Substrat wird unter anderem durch den pH-Wert, die Tautomerisierung oder auch durch  $\text{Ag}^+$ -Komplex-Bildung beeinflusst.<sup>73,252,253,263</sup> Die Nanopartikel-Suspensionen wiesen sowohl vor als auch nach der Adenin-Zugabe einen neutralen bis alkalischen pH-Wert auf (pH 7–11). Adenin lag bei Spektrenaufnahme demnach in neutraler Form bzw. deprotoniert vor. Das  $\zeta$ -Potential der durch  $\text{NH}_2\text{OH}$ -Reduktion hergestellten Ag-Nanopartikel zeigt mit -50 bis -55 mV vergleichbare Werte wie andere Ag-Nanopartikel im alkalischen pH-Bereich.<sup>206</sup>





**Abbildung 4-33:** Zeitliche Verläufe der SERS-Intensität der Bande der Ring-Atemschwingung von Adenin bei  $\sim 740\text{ cm}^{-1}$  bei Nanopartikel-Erzeugung mit anschließender Adenin-Zugabe ohne zusätzliches Aggregationsreagenz (schwarz) und mit zusätzlichem Aggregationsreagenz NaCl (rot).

Im letzten Schritt wurde trotz der bereits durch Adenin induzierten Aggregation der Nanopartikel zusätzlich die Verwendung von NaCl als Aggregationsreagenz (Endkonzentration  $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ ) getestet. NaCl wurde dabei zusammen mit Adenin nach der Partikelsynthese zu der Nanopartikel-Suspension gegeben. Die zeitlichen Verläufe der SERS-Intensität (Abbildung 4-33) bei den Experimenten mit und ohne NaCl als zusätzliches Aggregationsreagenz unterscheiden sich bis auf die früher einsetzende Aggregation und die geringere SERS-Intensität bei Anwesenheit eines Aggregationsmittels nicht. Die gezielte Aggregation von Nanopartikeln in SERS-Experimenten ist ein wichtiger Faktor, da die Aggregation durch den Analyten von dessen Eigenschaften abhängig ist. Mit Hilfe eines Aggregationsreagenzes wie NaCl kann die Partikelaggregation im Vergleich zur Analyt-induzierten Aggregation vereinheitlicht und beschleunigt werden.

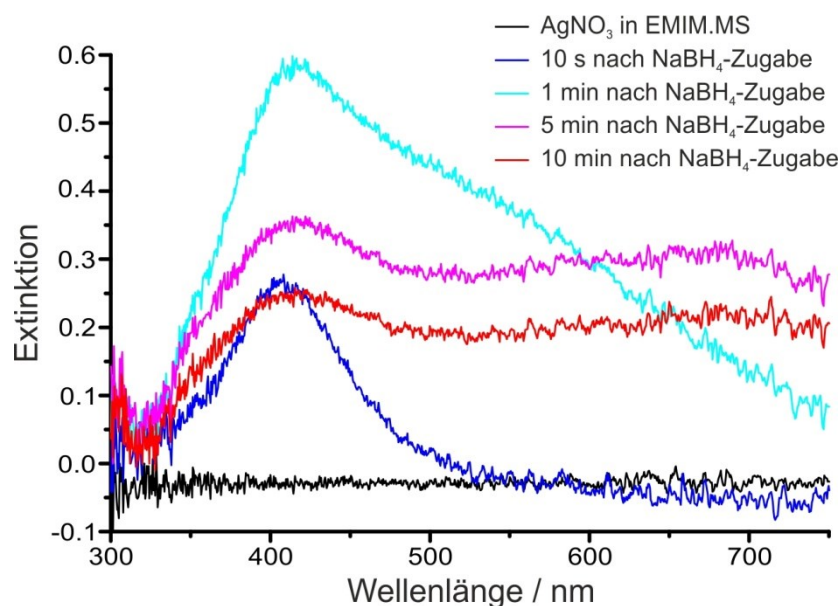
In diesem Kapitel wurde sowohl die Bildung als auch die Aggregation von durch  $\text{NH}_2\text{OH}$ -reduzierten Ag-Nanopartikeln untersucht. Auf Basis des Vergleichs mit der  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion von  $\text{AgNO}_3$  wird eine zweistufige Bildung der Nanopartikel vermutet. Dass im Gegensatz zur Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  bei der Reduktion mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  hauptsächlich gasförmige Nebenprodukte entstehen, hat Auswirkungen sowohl auf die Partikelgrößenverteilung der Ag-Nanopartikel, welche sehr breit ist, als auch auf deren Stabilität. Die  $\text{NH}_2\text{OH}$ -reduzierten Ag-Nanopartikel aggregieren bei Konzentrationserhöhung der Nanopartikel oder durch Zugabe eines Zusatzes (= Analyt, Aggregationsmittel). Durch die Kopplung von UV/Vis- und Raman-

Spektroskopie konnte die SERS-Verstärkung der Kolloide mit der Aggregation korreliert werden. Dabei wurde die höchste SERS-Verstärkung beobachtet, wenn die Extinktion des Kolloids bei der Raman-Anregungswellenlänge am höchsten ist.

#### 4.3.2 Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur Untersuchung der Nanopartikelsynthese in ionischen Flüssigkeiten wurde die UV/Vis- und Raman-Spektroskopie verwendet. Die Stabilität der Nanopartikel in ionischer Flüssigkeit wurde mit beiden Methoden simultan untersucht. Mit Hilfe des Gasstroms wurde die Atmosphäre um den Tropfen eingestellt, um die Wasseraufnahme der ionischen Flüssigkeit zu kontrollieren. Die Nanopartikelsynthesen der Au- und Ag-Nanopartikel wurden in Anlehnung an das Protokoll von Dash *et al.*<sup>154</sup> durchgeführt. In den Synthesen wurden die ionischen Flüssigkeiten EMIM.MS und EMIM.ES als Lösungsmittel, sowohl für das Metallsalz als auch für das Reduktionsmittel, eingesetzt. Als Reduktionsmittel wurde NaBH<sub>4</sub> verwendet, welches in zehnfachem Überschuss bezogen auf das Metallsalz (AgNO<sub>3</sub> oder HAuCl<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O) eingesetzt wurde. Es wurden jeweils 4.5 µL der Metallsalz-Lösung ( $1.1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) im levitierten Tropfen vorgelegt und 0.5 µL der NaBH<sub>4</sub>-Lösung (0.1 mol L<sup>-1</sup>) mit einer Eppendorf-Pipette hinzugegeben. Es zeigte sich, dass die Reduktion von HAuCl<sub>4</sub> bzw. AgNO<sub>3</sub> abläuft. Während die Herstellung von Au-Nanopartikeln jedoch schlecht reproduzierbar war, konnte die Reaktion bei Silber reproduzierbar durchgeführt werden. Weitere Reduktionsmittel (Citrat, NH<sub>2</sub>OH) konnten nicht verwendet werden, da sich das Citrat bzw. das zur Reduktion mit NH<sub>2</sub>OH benötigte NaOH nicht in den verwendeten ionischen Flüssigkeiten löste.

In Abbildung 4-34 sind exemplarisch UV/Vis-Extinktionsspektren der Reduktion von AgNO<sub>3</sub> in EMIM.MS im Tropfen zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion dargestellt. Man erkennt im Spektrum 10 s nach NaBH<sub>4</sub>-Zugabe die Ausbildung einer Plasmonenbande mit einem Maximum bei ~405 nm. Im weiteren Verlauf der Reaktion ist ein weiterer Anstieg der Plasmonenbande zu erkennen, aber auch im Bereich höherer Wellenlängen ist 1 min nach NaBH<sub>4</sub>-Zugabe eine Intensitätszunahme zu beobachten. Die Extinktion steigt im Bereich von 500–750 nm annähernd bis zur Extinktion der Plasmonenbande an (5 min. nach NaBH<sub>4</sub>-Zugabe). Anschließend ist eine Abnahme der gesamten Extinktion zu beobachten.

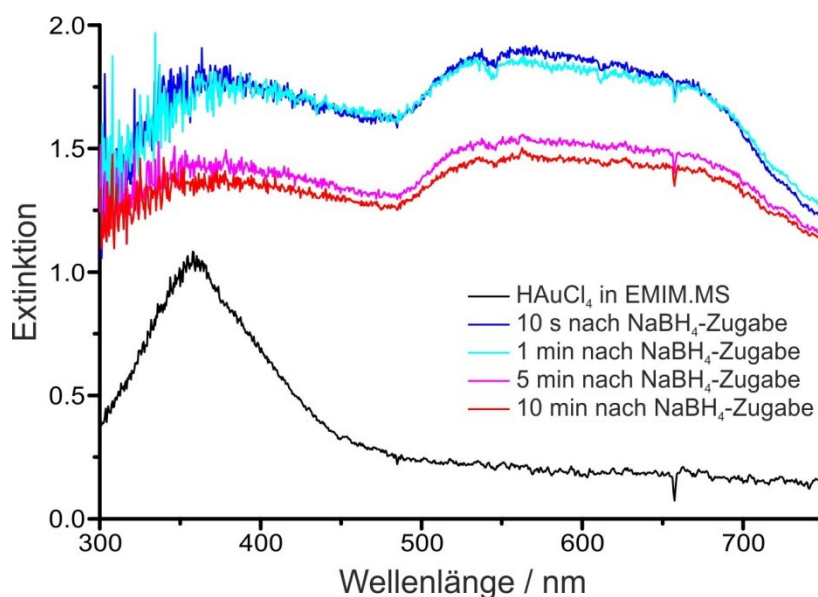


**Abbildung 4-34:** UV/Vis-Extinktionsspektren der Reduktion von  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{NaBH}_4$  in EMIM.MS.

Es bilden sich zunächst Ag-Nanopartikel, was anhand der Ausbildung der Plasmonenbande bei 405 nm zu erkennen ist. Anschließend aggregieren die Nanopartikel, was in einem starken Anstieg der Extinktion bei Wellenlängen oberhalb von 500 nm und der Abnahme der maximalen Extinktion der Plasmonenbande resultiert. Im Vergleich zu den in wässriger Lösung hergestellten Nanopartikeln zeigen alle Extinktionsspektren der  $\text{NaBH}_4$ -reduzierten Ag-Nanopartikel in ionischer Flüssigkeit eine leichte Rotverschiebung des Maximums der Plasmonenbande (405 nm statt 391 nm, vgl. Abbildung 4-26, Kapitel 4.3.1.1) und eine höhere Halbwertsbreite (80 nm 10 s nach  $\text{NaBH}_4$ -Zugabe und zunehmend statt 50 nm, Kapitel 4.3.1.1). Die Spektren der aggregierten Partikel (ab 1 min nach  $\text{NaBH}_4$ -Zugabe in Abbildung 4-34) ähneln dem von Rubim *et al.*<sup>205</sup> gezeigten Absorptionsspektrum von Ag-Nanopartikeln, welche nach Lee und Meisel<sup>176</sup> in Wasser hergestellt und anschließend in BMIM. $\text{BF}_4$  überführt wurden. In dem von Rubim *et al.* gezeigten Absorptionsspektrum ist keine eindeutige Plasmonenbande zu erkennen, sondern lediglich ein breites, plateau-artiges Absorptionsspektrum.<sup>205</sup> Die Autoren beschreiben die Nanopartikel ebenfalls als aggregiert.

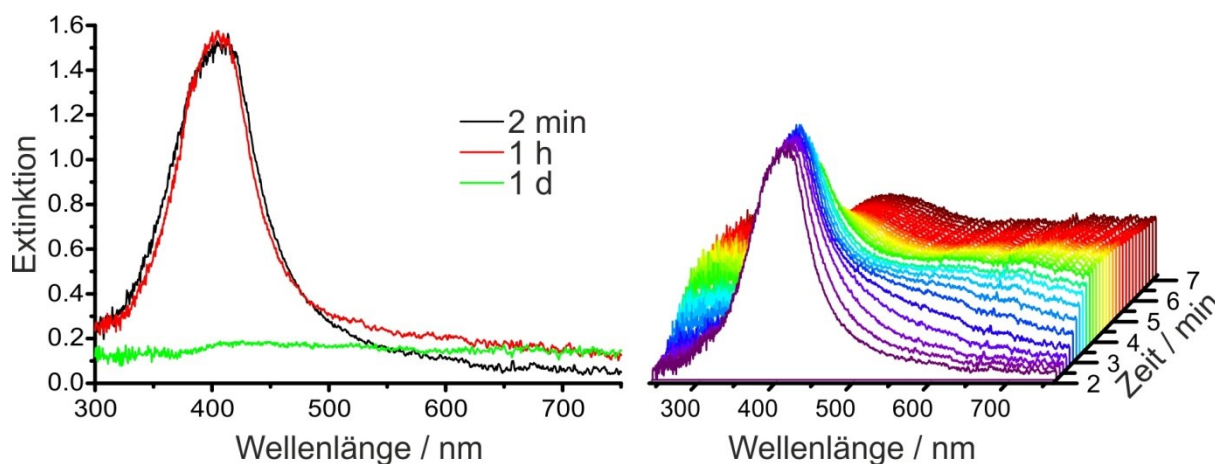
Im Gegensatz zur Herstellung der Ag-Nanopartikel lief die Reduktion von  $\text{HAuCl}_4$  in EMIM.MS in den meisten Fällen nicht ab. Sofern die Reaktion ablief, konnte der exemplarisch in Abbildung 4-35 dargestellte Spektrenverlauf beobachtet werden. Vor der Zugabe des Reduktionsmittels erkennt man im Extinktionsspektrum die Absorptionsbande von  $\text{HAuCl}_4$ .<sup>264</sup> Bereits wenige Sekunden nach der Zugabe von  $\text{NaBH}_4$  ist diese nicht mehr im Spektrum sichtbar, da die Extinktion im gesamten Spektrum stark ansteigt. Im Bereich von

500–700 nm ist ein plateau-artiges Maximum zu erkennen, welches über den beobachteten Zeitraum von 10 min konstant bleibt. Der beobachtete Abfall der Intensität im weiteren Verlauf des Experimentes ist auf die Wasseraufnahme der ionischen Flüssigkeit und die damit verbundene Volumenvergrößerung zurückzuführen (Kapitel 3.4.1). Bei der Herstellung von Au-Nanopartikeln in Wasser liegt das Maximum der Plasmonenbande im Bereich von 525–550 nm.<sup>75</sup> Aufgrund der schlechten Wiederholbarkeit der Reaktion wurde in weiteren Experimenten der Fokus auf die Ag-Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten gelegt.



**Abbildung 4-35:** UV/Vis-Extinktionsspektren der Reduktion von  $\text{H[AuCl}_4]$  mit  $\text{NaBH}_4$  in EMIM.MS.

Die Herstellung von Ag-Nanopartikeln durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  wurde nicht nur im levitierten Tropfen sondern auch in einem größeren Ansatz (50  $\mu\text{L}$ ) in einem Glasgefäß (Becherglas) durchgeführt. Zunächst wurde eine gelbe Färbung der Lösung beobachtet, die auf die Absorption der Plasmonenbande der gebildeten Nanopartikel zurückzuführen ist. Anschließend wurde eine Orange-Färbung bis hin zur Entfärbung der Lösung durch Aggregation der Nanopartikel beobachtet. Die Geschwindigkeit, mit der die Bildung und insbesondere die Aggregation der Partikel ablaufen, ist im Vergleich zum levitierten Tropfen langsamer. In Abbildung 4-36 links sind drei Extinktionsspektren einer Ag-Kolloid-Probe in EMIM.MS, hergestellt im Glasgefäß, nach verschiedenen Zeiten (2 min, 1 h, 1 d) gezeigt. In Abbildung 4-36 rechts ist dazu im Vergleich der Verlauf der Extinktionsspektren der Probe über 5 min im levitierten Tropfen 2 min nach der Herstellung gezeigt.

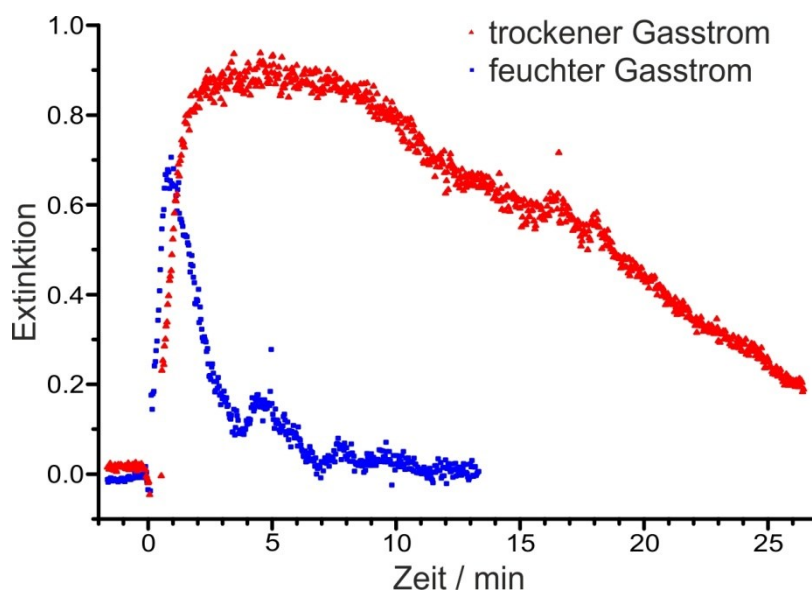


**Abbildung 4-36:** UV/Vis-Extinktionsspektren von Ag-Nanopartikeln in EMIM.MS; links: hergestellt im Glasgefäß, gemessen nach 2 min, 1 h und 1 d, rechts: zeitlicher Verlauf über 5 min derselben Partikel beginnend 2 min nach Herstellung.

Die Extinktionsspektren (Abbildung 4-36) des im Glasgefäß hergestellten Silber-Kolloids zeigen die Plasmonenbande der Nanopartikel direkt nach der Herstellung und eine Stunde danach. Eine Stunde nach Herstellung ist im Wellenlängenbereich über 500 nm ein höherer Untergrund im Vergleich zur Messung direkt nach der Herstellung zu erkennen. Dies lässt sich auf die Aggregation von Nanopartikeln zurückführen. Nach einem Tag ist die Plasmonenbande hingegen nicht mehr detektierbar. Der Verlauf der Extinktionsspektren des Kolloids im Tropfen zeigt hingegen, dass bereits nach sehr kurzer Zeit (<3 min) die Aggregation der Nanopartikel einsetzt, erkennbar am Anstieg des Untergrundes im Wellenlängenbereich oberhalb von 500 nm. Die Plasmonenbande nimmt in ihrer Intensität ab, ca. fünf Minuten nach Beginn des Experiments ist keine Plasmonenbande mehr detektierbar. Der Vergleich der Verläufe zeigt, dass die Stabilität der Nanopartikel in EMIM.MS im levitierten Tropfen geringer ist als im Glasgefäß. Die im Tropfen beschleunigte Aggregation lässt sich darauf zurückführen, dass die ionische Flüssigkeit im Tropfen in größerem Maße mit der umgebenden Atmosphäre wechselwirkt als im Glasgefäß. Aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche des Tropfens kann schneller Wasser aus der umgebenden Atmosphäre in die ionische Flüssigkeit aufgenommen werden. Durch die schnellere Wasseraufnahme im levitierten Tropfen verringert sich die Viskosität des Gemisches<sup>159</sup> schneller als in der unbewegten Flüssigkeit im Glasgefäß, wodurch die Diffusion des Wassers in der ionischen Flüssigkeit ebenfalls beschleunigt wird.

Die beschleunigte Aggregation der Nanopartikel im Tropfen ist auf einen höheren Wassereintrag zurückzuführen. Um dies genauer zu untersuchen, wurde die Reduktion von

AgNO<sub>3</sub> in EMIM.ES bei trockenem (8 %RH) bzw. feuchtem (50 %RH) N<sub>2</sub>-Gasstrom durchgeführt. In Abbildung 4-37 sind die zeitlichen Verläufe der Differenz der Extinktion am Maximum der Plasmonenbande (trockener Gasstrom: 402 nm, feuchter Gasstrom: 399 nm) und der Extinktion bei 550 nm dargestellt. Es wurde die Differenzbildung bezogen auf die Extinktion bei 550 nm gewählt, da dadurch zwischen der ausgeprägten Plasmonenbande nicht aggregierter Nanopartikel (hohe Werte) und einer breiten Absorptionsbande, wie sie bei stark aggregierten Nanopartikeln auftritt (niedrige Werte), unterschieden werden kann.



**Abbildung 4-37:** Verlauf der Differenz der Extinktionen am Maximum der Plasmonenbande der Ag-Nanopartikel und bei 550 nm bei der Reduktion von AgNO<sub>3</sub> mit NaBH<sub>4</sub> in EMIM.ES bei niedriger (8 %RH) und hoher (50 %RH) Luftfeuchte.

Die beobachteten zeitlichen Verläufe unter trockenen und feuchten Bedingungen weisen qualitativ die gleichen Merkmale des Anstiegs und Abfalls auf, unterscheiden sich aber in ihrer Geschwindigkeit. Durch die Bildung der Nanopartikel und dem damit einhergehenden Auftreten der Plasmonenbande ist zunächst ein Anstieg in den Verläufen sichtbar. Die anschließende Aggregation der Partikel bewirkt ein Ansteigen der Extinktion bei höheren Wellenlängen (vgl. Abbildung 4-34), wodurch die Differenz der Extinktionen abnimmt. Bei der Durchführung unter feuchten Bedingungen dauert es bis zur Ausbildung der Plasmonenbande rund eine Minute, wobei die Aggregation der Nanopartikel sofort einsetzt. Nach ca. 5 min ist die Differenz der Extinktionen annähernd Null, was für die vollständige Aggregation der vorhandenen Ag-Nanopartikel spricht. Im Fall der Durchführung unter trockenen Bedingungen laufen die Partikelbildung und Aggregation langsamer ab. Die maximale Differenz der Extinktionen ist nach 3 min erreicht. Zudem ist die Verringerung der Differenz

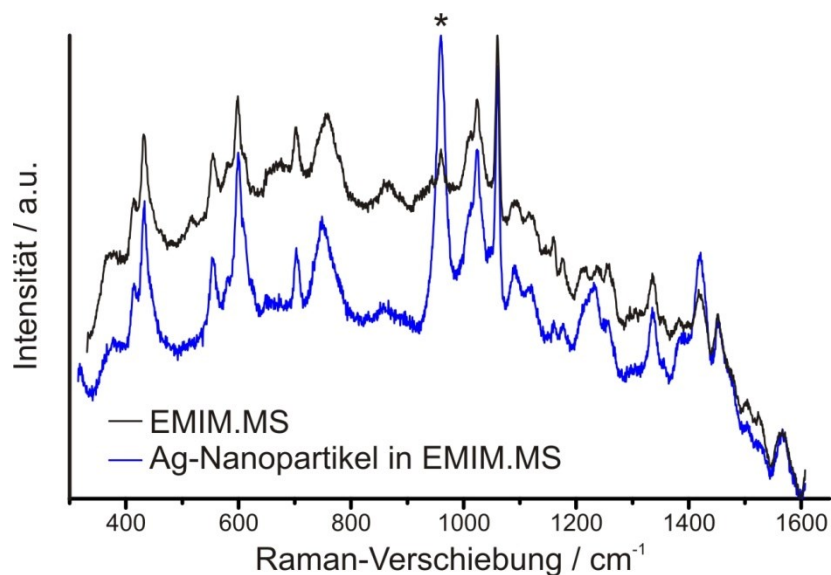
der Extinktionen erst nach ca. 10 min detektierbar. Dies spricht zusammen mit dem langsameren Abfall der Differenz der Extinktionen für eine langsamere Aggregation der Partikel unter trockenen Bedingungen. Nach 26 min ist die Aggregation der Partikel noch nicht abgeschlossen.

Es wurde die Bildung von Ag- und Au-Nanopartikeln durch Reduktion von  $\text{AgNO}_3$  bzw.  $\text{HAuCl}_4$  mit  $\text{NaBH}_4$  in den verwandten ionischen Flüssigkeiten EMIM.MS und EMIM.ES im akustisch levitierten Tropfen mittels UV/Vis-Extinktionsspektroskopie untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass es möglich ist, Nanopartikel in diesem System zu erzeugen, diese jedoch sehr stark zur Aggregation neigen. Es konnte beobachtet werden, dass durch die Variation der Luftfeuchte um den levitierten Tropfen die Geschwindigkeit der Aggregation beeinflusst, aber nicht vollständig verhindert werden kann. Aus diesem Grund konnten außer der UV/Vis-Extinktionsspektroskopie keine weiteren Methoden zur Partikelcharakterisierung angewendet werden, ohne dass zusätzliche Aufarbeitungs- oder Isolierungsschritte nötig wären.

Die Bildung und Aggregation der Nanopartikel in ionischer Flüssigkeit im Tropfen wurde neben der UV/Vis-Extinktionsspektroskopie auch mittels Raman-Streuung untersucht. Im Gegensatz zu den SERS-Experimenten im wässrigen Medium (Kapitel 4.3.1), bei denen ein Analyt zum Kolloid hinzugegeben wurde, wurde bei den Experimenten in ionischen Flüssigkeiten auf einen zusätzlichen Analyten verzichtet, da hier die ionische Flüssigkeit selbst untersucht werden soll. Die Raman-Spektren wurden sowohl kontinuierlich simultan mit den UV/Vis-Spektren während der Reaktion als auch nach der Partikelsynthese aufgenommen.

Die folgenden Raman-Studien wurden unter Verwendung der ionischen Flüssigkeit EMIM.MS (Struktur siehe Abbildung 4-15) durchgeführt. In Abbildung 4-38 sind Raman-Spektren von EMIM.MS und Ag-Nanopartikeln in EMIM.MS dargestellt. Es sind deutliche Unterschiede in den Intensitäten der Banden, aber auch leichte Unterschiede in den Bandenpositionen zwischen dem Spektrum von EMIM.MS und dem Spektrum von EMIM.MS mit Nanopartikeln erkennbar.





**Abbildung 4-38:** Raman-Spektren der ionischen Flüssigkeit EMIM.MS (schwarz) und EMIM.MS mit Ag-Nanopartikeln (blau).

Das Raman-Spektrum von EMIM.MS mit Ag-Nanopartikeln zeigt im Vergleich zum Raman-Spektrum von EMIM.MS hauptsächlich eine Verstärkung der Bande bei  $961\text{ cm}^{-1}$ . Daneben sind aber auch die Banden bei  $1234\text{ cm}^{-1}$ ,  $1338\text{ cm}^{-1}$  und  $1420\text{ cm}^{-1}$  in ihrer Intensität verstärkt (Tabelle 4-9). Die Bande bei  $1234\text{ cm}^{-1}$  kann der Streckschwingung der  $\text{SO}_3$ -Gruppe des Anions zugeordnet werden.<sup>162</sup> Die Bande bei  $1338\text{ cm}^{-1}$  kann einer Ringschwingung, und damit dem Kation, zugeordnet werden.<sup>189,265</sup> Die weiteren verstärkten Banden werden verschiedenen Schwingungsmoden der  $\text{CH}_3$ -Gruppen zugeordnet<sup>189,265,266</sup>, welche aber sowohl im Anion als auch im Kation vorkommen. Daher ist eine eindeutige Aussage darüber, ob die Banden durch das Anion oder das Kation hervorgerufen werden, nicht möglich. Somit kann nicht davon ausgegangen werden, dass im vorliegenden Fall, nur Kationen oder nur Anionen auf der Partikeloberfläche vorliegen. Die Raman-Spektren wurden zudem zunächst ohne Einfluss der umgebenden Atmosphäre durchgeführt, so dass hier der Wassergehalt unbekannt ist.

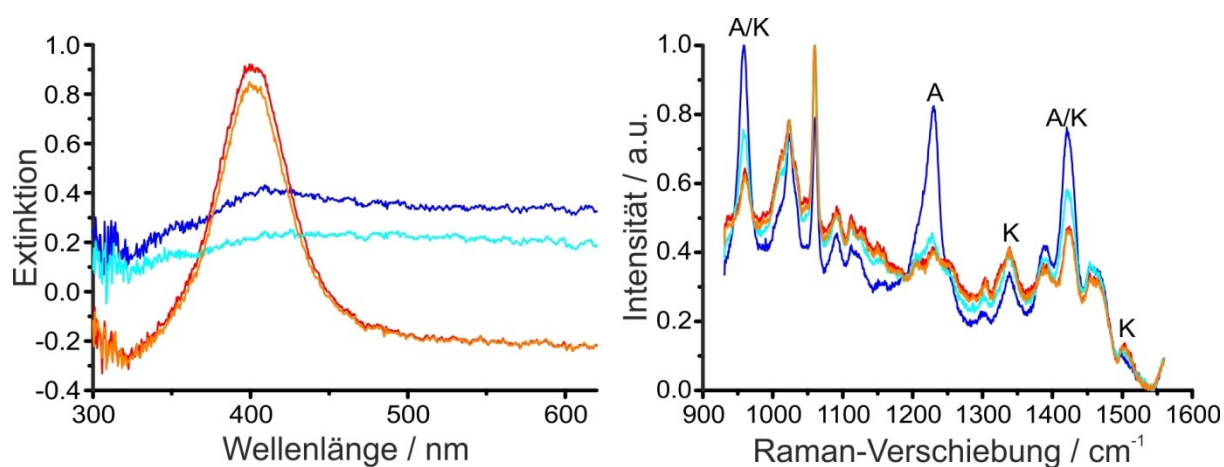


**Tabelle 4-9:** Zuordnung ausgewählter Banden in Raman-Spektren von EMIM.MS.

<i>Raman-Verschiebung / cm<sup>-1</sup></i>	<i>zugeordnete Schwingung</i>	<i>Ionen-Zuordnung</i>
959/961	$\gamma(\text{CH}), \omega(\text{CH}_3)$	Anion+Kation
1061	$\nu(\text{SO}), \nu_{\text{ip}}(\text{CH}_3)$	Anion+Kation
1228/1234	$\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_3)$	Anion
1338	$\nu(\text{Ring})$	Kation
1420	$\delta(\text{CH}_3)$	Anion+Kation
1504	$\nu(\text{Ring})$	Kation

$\gamma$  – Deformationsschwingung, aus der Ebene;  $\omega$  – Kippschwingung;  $\nu$  – Streckschwingung;  $\delta$  – Deformationsschwingung, in der Ebene; ip - in der Ebene; asym - asymmetrisch

Da der Wasseranteil in der ionischen Flüssigkeit einen signifikanten Einfluss auf die zwischenmolekularen Wechselwirkungen in der ionischen Flüssigkeit, aber auch auf die Aggregation der Nanopartikel in der ionischen Flüssigkeit hat, wurde der Einfluss des Wassergehalts auf die Raman-Spektren untersucht. Dazu wurde ein Ag-Kolloid in EMIM.MS (50  $\mu\text{L}$ ) in einem Glasgefäß hergestellt und anschließend unter Bedingungen mit niedriger und mittlerer Luftfeuchte im levitierten Tropfen simultan mit Raman und UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Die Messungen bei mittlerer Luftfeuchte (42 %RH) und niedriger Luftfeuchte (10 %RH) wurden jeweils zweimal durchgeführt, vor der Spektrenaufnahme wurden die Tropfen 10 min levitiert, damit sich ein Gleichgewicht einstellen konnte. Nach ca. 10 min ist jedoch auch bei trockenen Bedingungen eine einsetzende Partikelaggregation zu beobachten (Abbildung 4-37).



**Abbildung 4-39:** UV/Vis-Extinktions- (links) und Ramanspektren (rechts) eines im Glasgefäß hergestellten Ag-Kolloids nach 10 min Levitation bei mittlerer (42 %RH; blau, türkis) bzw. niedriger Luftfeuchte (10 %RH; rot/orange) (A = Anion, K = Kation) in EMIM.MS.

Sowohl die UV/Vis- als auch die Raman-Spektren zeigen deutliche Unterschiede zwischen den Messungen bei mittlerer und niedriger Luftfeuchte (Abbildung 4-39). In den UV/Vis-Spektren bei mittlerer Luftfeuchte ist eine breite Absorptionsbande zu erkennen, welche darauf schließen lässt, dass die Nanopartikel aggregiert sind. Die Aggregation der Partikel ist bei der Durchführung bei niedriger Luftfeuchte gering ausgeprägt, da die für Ag-Nanopartikel typische Plasmonenbande noch deutlich erkennbar ist. Die nach 10 min bei niedriger Luftfeuchte aufgenommenen Raman-Spektren von EMIM.MS mit Ag-Nanopartikeln (Abbildung 4-39) unterscheiden sich nicht von den Raman-Spektren, welche direkt nach der Überführung des Kolloids in den levitierten Tropfen aufgenommen wurden. Zudem sind keine signifikanten Unterschiede zum Raman-Spektrum der trockenen ionischen Flüssigkeit EMIM.MS in Abwesenheit von Nanopartikeln (Abbildung 4-18) erkennbar. Daraus folgt, dass hier keine Oberflächenverstärkung der Raman-Signale der ionischen Flüssigkeit auf den Partikeln zu beobachten ist. Innerhalb des stabilen Zeitraums treten keine detektierbaren Veränderungen an der Oberfläche der Partikel auf. Im Gegensatz dazu zeigen die Raman-Spektren der Tropfen bei mittlerer Luftfeuchte deutliche Zunahmen der relativen Intensitäten der Banden bei  $959\text{ cm}^{-1}$ ,  $1228\text{ cm}^{-1}$  sowie  $1420\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu den Spektren bei niedriger Luftfeuchte. Dahingegen zeigen die Banden bei  $1061\text{ cm}^{-1}$  und  $1504\text{ cm}^{-1}$  eine geringere relative Bandenintensität. Die verstärkten Banden lassen sich entweder dem Anion ( $1228\text{ cm}^{-1}$ )<sup>162</sup> oder beiden Ionen ( $959\text{ cm}^{-1}$ ,  $1420\text{ cm}^{-1}$ )<sup>189,265,266</sup> zuordnen. Die abgeschwächten Banden hingegen lassen sich dem Kation ( $1504\text{ cm}^{-1}$ )<sup>265</sup> bzw. beiden Ionen ( $1061\text{ cm}^{-1}$ )<sup>189,265</sup> zuordnen.

Obwohl diese Veränderungen keine eindeutige Schlussfolgerung zulassen, wie sich die Partikeloberflächenbelegung mit der Wasseraufnahme ändert, so deutet die höhere Bandenintensität der  $\text{SO}_3$ -Streckschwingung darauf hin, dass sich durch die Wasseraufnahme mehr Anionen auf der Partikeloberfläche befinden. Gleichzeitig weist eine Abnahme der relativen Bandenintensität der Ringschwingung ( $1504\text{ cm}^{-1}$ ) darauf hin, dass sich weniger Kationen auf der Partikeloberfläche befinden. In der Literatur wird für Ag- und Au-Nanopartikel in Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten eine Belegung der Partikeloberfläche mit den Kationen der ionischen Flüssigkeit beschrieben, welche zusammen mit den Anionen in der zweiten Schicht eine Doppelschicht um die Partikel bilden.<sup>189,205</sup> Ausgehend von einer Belegung der Partikeloberfläche mit Kationen, nimmt die Belegung der Oberfläche mit den Anionen der ionischen Flüssigkeit während der Aufnahme von Wasser zu. Das Wasser bildet mit den Anionen der ionischen Flüssigkeit Wasserstoffbrückenbindungen (Kapitel 4.2.1). Durch die Wechselwirkung mit den Anionen, die sich in der Doppelschicht

um die Nanopartikel herum befinden, wird die Doppelschicht-Struktur aufgebrochen. Neben Wasser-Molekülen gelangen so auch Anionen an die Partikeloberfläche. Dies erklärt den Anstieg der Signalintensität der Anionen-Bande und stimmt mit dem von Rubim *et al.* vorgestellten Modell der durch Verunreinigungen gestörten Doppelschicht der ionischen Flüssigkeit auf der Partikeloberfläche überein, welche die Aggregation von Nanopartikeln in der ionischen Flüssigkeit verursacht.<sup>205</sup>

Zusammenfassend zeigen die durchgeführten Experimente, dass die Nanopartikel in einer ionischen Flüssigkeit unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine geringe Stabilität und starke Aggregation aufweisen. Diese Beobachtungen stimmen mit den Beobachtungen in der Literatur überein, wonach die Stabilität von Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten empfindlich durch die Anwesenheit von Verunreinigungen in der ionischen Flüssigkeit gestört wird. Die Geschwindigkeit der Aggregation hängt maßgeblich vom Wassergehalt der ionischen Flüssigkeit ab. Je höher dieser ist, desto schneller verläuft sie. Wie in Kapitel 4.2.1 gezeigt, bilden die Wassermoleküle mit den Alkylsulfat-Anionen der ionischen Flüssigkeit Wasserstoffbrückenbindungen. Diese führen zu einem Aufbrechen der die Nanopartikel umgebenden Doppelschicht. Hinweise darauf liefern die Veränderungen in den Raman-Spektren von EMIM.MS mit Ag-Nanopartikeln bei der Wasseraufnahme aus der Atmosphäre. Ein hoher Wassergehalt verringert auch die Viskosität der ionischen Flüssigkeit<sup>159</sup> und erhöht damit die Diffusion von Substanzen in der ionischen Flüssigkeit. Dies führt zu einer höheren Mobilität von Ionen und Molekülen in der ionischen Flüssigkeit und damit zu einem schnelleren Ablaufen der Reaktion bzw. im Fall von Nanopartikeln zu einer schnelleren Aggregation.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Versuchsaufbau mit einem akustischen Levitator als Probenhalterung in Kombination mit verschiedenen Methoden der optischen Spektroskopie zur Untersuchung der levitierten Proben realisiert. Zu den eingesetzten Methoden gehören die Raman-Streuung, die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie und die Fluoreszenzspektroskopie. Daneben bietet der realisierte Aufbau eine optische Volumenbestimmung, die Möglichkeit, über Dispenser Substanzen in den levitierten Tropfen zu geben bzw. verdampftes Lösungsmittel auszugleichen sowie über einen Gasstrom die Atmosphäre um den levitierten Tropfen zu kontrollieren. Der Versuchsaufbau ermöglicht die Untersuchungen von Reaktionen und zwischenmolekularen Wechselwirkungen in akustisch levitierten Tropfen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

UV/Vis-Absorptionsspektroskopie an levitierten Tropfen wurde in bisherigen Arbeiten lediglich bei einer festen Wellenlänge durchgeführt. Der in dieser Arbeit realisierte Aufbau ermöglicht daher erstmals die Aufnahme von UV/Vis-Spektren von levitierten Tropfen. Zur Optimierung und Charakterisierung des Aufbaus wurden verschiedene Strahlkonfigurationen experimentell und durch Modellierung mittels Strahlverfolgung im Hinblick auf die Parameter Veränderung des Tropfenvolumens, Veränderung der Tropfenposition und Signal-zu-Rausch-Verhältnis miteinander verglichen. Nach Optimierung der optischen Parameter wurde der Einfluss des Tropfenvolumens auf die Extinktionsspektren charakterisiert. Dabei konnte bei konstantem Tropfenvolumen ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und gemessener Extinktion ermittelt werden, wobei bei größeren Tropfen eine höhere Empfindlichkeit beobachtet wurde. Zudem wurde festgestellt, dass eine Verringerung des Tropfenvolumens zu einer Erhöhung des Extinktion über den gesamten betrachteten Wellenlängenbereich in den Extinktionsspektren führt, da die Bestrahlungsstärke am Detektor abnimmt. Aufgrund der Veränderung des optischen Systems bei Verringerung des Probevolumens bezüglich des Referenzvolumens nimmt der gemessene Extinktionskoeffizient ab einem gewissen Volumen ab. Daher sollten Experimente, bei denen Absorptionsspektren während der Verdampfung eines Tropfens aufgenommen werden, nur in einem gewissen Volumenbereich (2.5–5  $\mu\text{L}$ ) quantitativ ausgewertet werden. Das minimale Tropfenvolumen zur Aufnahme von Extinktionsspektren wurde experimentell auf 0.5  $\mu\text{L}$  bestimmt.

Die UV/Vis-Extinktionsspektroskopie wurde für die Untersuchung eines möglichen Einflusses des Ultraschallfeldes auf den levitierten Tropfen eingesetzt. Dazu wurden die Oxidation von Iodid zu Iod mit der anschließenden Bildung von  $I_3^-$  sowie die Zersetzung des Farbstoffes TPPS als sonochemische Dosimeter im levitierten und hängenden Tropfen miteinander verglichen. Während bei der Oxidation von Iodid im levitierten Tropfen eine verstärkte Bildung von  $I_3^-$  beobachtet wird, läuft die Zersetzung von TPPS im levitierten Tropfen nicht ab. Die verstärkte Bildung von  $I_3^-$  im levitierten Tropfen kann auf die im Gegensatz zum hängenden Tropfen vorhandene Konvektion zurückgeführt werden. Zusammen mit dem Ausbleiben der Zersetzungsreaktion von TPPS lässt dies darauf schließen, dass das Ultraschallfeld der verwendeten, kommerziell verfügbaren und vielfach eingesetzten Ultraschallfalle keinen Einfluss auf den levitierten Tropfen ausübt.

Die Aufkonzentration eines Analyten durch Verdampfung des Lösungsmittels in akustisch levitierten Tropfen wurde anhand von wässrigen Lösungen des Farbstoffes Dy681 mit Extinktions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Durch die Konzentrationserhöhung erfolgt eine Dimerisierung der Farbstoffmoleküle, wodurch die Fluoreszenz-Eigenschaften der Probe verändert werden. Ausgehend von den Änderungen in den Extinktionsspektren konnte die Dimerisierungskonstante  $K_D$  für Dy681 im levitierten Tropfen bestimmt werden. Diese stimmt gut mit dem Literaturwert überein. Zudem wurde erstmalig gezeigt, dass die relative Quantenausbeute eines Farbstoffes im levitierten Tropfen bestimmt werden kann. Dies ist aufgrund des geringen Tropfenvolumens und der daraus resultierenden niedrigen Substanzmenge vorteilhaft, zumal UV/Vis-Extinktions- und Fluoreszenzspektren von einem einzelnen Tropfen aufgenommen werden können.

Der Kontakt des levitierten Tropfens mit der umgebenden Atmosphäre kann nicht nur zur Verdampfung des Lösungsmittels des akustisch levitierten Tropfens führen, sondern auch zur Aufnahme von Substanzen aus der Atmosphäre in den Tropfen. Dieser Effekt wurde anhand von levitierten ionischen Flüssigkeiten beobachtet, die aufgrund ihrer Hygroskopizität Wasser aus der umgebenden Atmosphäre bei hoher Luftfeuchte aufnehmen. Ionische Flüssigkeiten wurden als Lösungsmittel ausgewählt, da diese durch ihre flexibel einstellbaren Eigenschaften eine sehr interessante und neue Substanzklasse darstellen. Speziell die Tatsache, dass viele ionische Flüssigkeiten nicht verdampfen, stellt vor dem Hintergrund levitierter Tropfen eine sehr interessante Eigenschaft dar. Es wurden daher die Wechselwirkungen von fünf verschiedenen ionischen Flüssigkeiten mit Wasser aus der Atmosphäre volumetrisch und mit Schwingungsspektroskopie untersucht. Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten hatten

Imidazolium-basierte Kationen und wiesen unterschiedliche Hygroskopizitäten auf. Anhand der volumetrischen Messungen konnte gezeigt werden, dass die unterschiedlichen Anionen den größten Einfluss auf die Hygroskopizität haben. Am Beispiel der ionischen Flüssigkeit EMIM.ES wurde näher auf die Wechselwirkungen mit dem absorbierten Wasser eingegangen. Durch die Auswertung der auftretenden Banden-Verschiebungen konnte auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser-Molekülen und den Anionen sowie auf die daraus resultierende Schwächung der Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen geschlossen werden. Zudem konnte durch die Korrelation der volumetrischen und spektroskopischen Daten die Verschiebung ausgewählter Banden in Bezug auf den Stoffmengenanteil von Wasser in der ionischen Flüssigkeit betrachtet und die Reversibilität der Wasseraufnahme gezeigt werden. Diese Untersuchungen zeigen, dass die Kontrolle der Atmosphäre um den levitierten Tropfen einen wesentlichen Parameter für die Verwendung der akustischen Levitation als Probenhalterung darstellt.

Die Kombination von UV/Vis-Extinktions- und Raman-Spektroskopie wurde verwendet, um die Bildung von Ag-Nanopartikeln und deren Stabilität *in situ* zu untersuchen. Mittels UV/Vis-Extinktionsspektroskopie kann auf die Eigenschaften der Nanopartikel geschlossen werden. Für die Bildung von durch  $\text{NH}_2\text{OH}$ -Reduktion synthetisierten Ag-Nanopartikeln konnte durch Vergleichsexperimente mit der Bildung von Ag-Nanopartikeln durch die Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  ein zweistufiger Mechanismus vorgeschlagen werden. Da im Gegensatz zur Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  bei der Reduktion mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  keine Partikelstabilisierenden Produkte entstehen, weisen die resultierenden Nanopartikel eine geringere Stabilität auf. Bei der Untersuchung der Nanopartikel-Aggregation wurde durch die Korrelation der SERS-Verstärkung mit den plasmonischen Eigenschaften der Kolloide gezeigt, dass die SERS-Verstärkung maximal ist, wenn die Extinktion bei der Raman-Anregungswellenlänge am höchsten ist. Zusätzlich wurde auch die Stabilität von Ag-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten untersucht. Die Stabilität der Nanopartikel war in allen untersuchten Fällen gering, durch Kontrolle der Atmosphäre mit niedriger Luftfeuchte um die ionischen Flüssigkeiten konnte die Aggregation der Nanopartikel verlangsamt werden. Anhand der Absorptionsspektren der Plasmonenbande der Nanopartikel und der Schwingungsspektren der ionischen Flüssigkeiten kann die geringe Stabilität der Partikel über die in der Literatur vorgeschlagene Beeinträchtigung der Partikelstabilisierenden Doppelschicht und die Verringerung der Viskosität der ionischen Flüssigkeit durch das absorbierte Wasser erklärt werden.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Ultraschallfalle nicht nur durch die Wandlosigkeit, sondern auch durch ihre weiteren Eigenschaften, wie den Kontakt der levitierten Probe mit der Atmosphäre, die Möglichkeit der Aufkonzentrierung eines Analyten sowie die Möglichkeit mehrere Untersuchungsmethoden simultan anzuwenden, eine interessante Alternative zur Probenhalterung im Bereich der Mikrofluidik darstellt. Die Charakterisierung und Etablierung der UV/Vis-Extinktionsspektroskopie am levitierten Tropfen stellt zudem eine Bereicherung der Ultraschallfalle als analytisches Werkzeug dar. Die UV/Vis-Extinktionsspektroskopie wird u.a. vielfach im Bereich der Bio-Analytik bspw. bei der Farbstoffmarkierung von Biomolekülen eingesetzt. Im levitierten Tropfen können sowohl Absorptions- als auch Fluoreszenz-Spektren von demselben Tropfen aufgenommen werden. Ausgehend von den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten im Bereich der Wechselwirkungen zwischen ionischen Flüssigkeiten und der Atmosphäre kann die UV/Vis-Extinktionsspektroskopie eingesetzt werden, um Änderungen der Polarität in der ionischen Flüssigkeit während der Absorption von Wasser oder auch CO<sub>2</sub> mittels Solvatochromie zu beobachten. Die Aufnahme von CO<sub>2</sub> ist, genau wie die Absorption von Wasser, bei ionischen Flüssigkeiten ein intensiv bearbeitetes und diskutiertes Thema, da die ionischen Flüssigkeiten als möglicher CO<sub>2</sub>-Speicher angesehen werden.<sup>267</sup> Für Untersuchungen zu diesen Themen bietet sich die Verwendung levitierter Tropfen in Kombination mit der Möglichkeit über den Gasstrom die Zusammensetzung der Atmosphäre zu kontrollieren und mit spektroskopischen Methoden an.

Die vorliegende Arbeit kann als Grundlage für die Etablierung der akustischen Levitation zur Probenhalterung von Mikroliter-Tropfen und als Mikroreaktor für die Untersuchung durch optische Spektroskopie angesehen werden. Dabei sollte eine Kontrolle der Atmosphäre um den Tropfen standardmäßig berücksichtigt werden, da die Probenhandhabung dadurch reproduzierbarer möglich ist. Zukünftige Herausforderungen sind die weitere Stabilisierung der Probenposition und die Automatisierung der Probenzufuhr, um die Ultraschallfalle für Routineuntersuchungen einsetzen zu können.

## 6. Anhang

### 6.1 Abkürzungsverzeichnis

a.u.	Arbitrary Unit ( <i>Willkürliche Einheit</i> )
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
BMIM.BF <sub>4</sub>	1-Butyl-3-methylimidazolium-Tetrafluoroborat
BMIM.MS	1-Butyl-3-methylimidazolium-Methylsulfat
BMIM.PF <sub>6</sub>	1-Butyl-3-methylimidazolium-Hexafluorophosphat
bspw.	beispielsweise
CCD	Charged Coupled Device
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DTGS	Deuteriertes Triglycinsulfat
EMIM.ES	1-Ethyl-3-methylimidazolium-Ethylsulfat
EMIM.MS	1-Ethyl-3-methylimidazolium-Methylsulfat
engl.	englisch
<i>f</i>	Fokus
HPLC	High Performance Liquid Chromatography ( <i>Hochleistungsflüssigkeitschromatografie</i> )
IL	Ionic Liquid ( <i>Ionische Flüssigkeit</i> )
IR	infrarot/Infrarot-Absorptionsspektroskopie
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization ( <i>Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation</i> )
MS	Massenspektrometrie
NA	Numerische Apertur
OD	Optische Dichte
PBS	Phosphate-buffered Saline ( <i>Phosphat-gepufferte Salzlösung</i> )
PEG	Polyethylenglykol
pH	pondus Hydrogenii
PMMA	Polymethylmethacrylat
RH	Relative Humidity ( <i>Relative Luftfeuchte</i> )
RTIL	Room-temperature Ionic Liquid
SAXS	Small Angle X-ray Scattering ( <i>Röntgenkleinwinkelstreuung</i> )



SERS	Surface-enhanced Raman Scattering ( <i>Oberflächenverstärkte Raman-Streuung/-Spektroskopie</i> )
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOF	Time of Flight ( <i>Flugzeit</i> )
TPPS	4,4',4'',4'''-(Porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis(benzensulfonsäure)
u.a.	unter anderem
UV	ultraviolett
Vis	visible ( <i>sichtbar</i> )

## 6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Ultraschallfalle. In den Schalldruckknoten können Objekte levitiert werden. ....	16
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Prozesse bei der Bestrahlung eines Moleküls mit Licht der Energie $h\nu_{\text{ex}}$ . IC - Internal Conversion, ISC - Intersystem Crossing, $S_x$ - Singulett-Energieniveaus, SR - Schwingungsrelaxation, $T_1$ - erstes angeregtes Triplett-Niveau. <sup>64</sup> .....	18
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Prozesse Rayleigh-, Stokes-Raman-, und Anti-Stokes-Raman-Streuung. $E_0$ beschreibt den elektronischen Grundzustand, $\nu$ ist die Schwingungsquantenzahl. <sup>68</sup> .....	21
Abbildung 2-4: Struktur von 4,4',4'',4'''-(Porphine-5,10,15,20-tetrayl)tetrakis(benzensulfonsäure) (TPPS). ....	32
Abbildung 3-1: oben: Schematische Darstellung des realisierten Messaufbaus mit der Ultraschallfalle als Probenhalter; unten: Fotos des Messaufbaus. ....	38
Abbildung 3-2: Foto der Halterung für hängende Tropfen an der gleichen Position der levitierten Tropfen zwischen Sonotrode und Reflektor. ....	40
Abbildung 3-3: Foto der Zugabe einer Flüssigkeit in den levitierten Tropfen über einen Dispenser. ....	42
Abbildung 3-4: Schematische Darstellung (unter Vernachlässigung von Streu- und Brechungseffekten) der getesteten Anordnungen für den UV/Vis-Extinktionsaufbau: A) fokussiert; B) kollimiert; C) divergent. ....	44
Abbildung 3-5: UV/Vis-Extinktionsspektren eines Silberkolloids, aufgenommen mit verschiedenen Strahlenanordnungen unter sonst identischen Messbedingungen (Belichtungszeit 1 s). Signal-zu-Rausch-Verhältnisse: fokussiert: 85; kollimiert: 28; divergent: 140 (Signal bei 401 nm, Rauschen am Minimum bei ~325 nm). ....	45
Abbildung 3-6: Modellierung der fokussierten Anordnung mittels Strahlverfolgung. Tropfenvolumen 5 $\mu\text{L}$ ; Wellenlängen: 400 nm (blau), 550 nm (grün), 632.8 nm (rot). ....	46

Abbildung 3-7: Modellierung der divergenten Anordnung mittels Strahlverfolgung. Oben: Tropfenvolumen 5 $\mu\text{L}$ ; unten: Tropfenvolumen 5 $\mu\text{L}$ , Tropfen 0.2 mm nach oben ausgelenkt; Wellenlängen: 400 nm (blau), 550 nm (grün), 632.8 nm (rot).....	47
Abbildung 3-8: Projektionen der Modellierung der fokussierten Strahlenanordnung. Oben links: Tropfenvolumen 5 $\mu\text{L}$ ; unten links: Tropfenvolumen 2 $\mu\text{L}$ ; Oben rechts: Tropfenvolumen 5 $\mu\text{L}$ , Tropfen 0.2 mm nach oben ausgelenkt; unten rechts: Tropfenvolumen 2 $\mu\text{L}$ , Tropfen 0.2 mm nach oben ausgelenkt. Skala bei den Abbildungen links: 2000 $\mu\text{m}$ ; rechts 4000 $\mu\text{m}$ ; Wellenlängen: 400 nm (blau), 550 nm (grün), 632.8 nm (rot).....	48
Abbildung 3-9: Modellierung der kollimierten Anordnung mittels Strahlverfolgung. Oben: Tropfenvolumen 5 $\mu\text{L}$ ; unten: Tropfenvolumen 2 $\mu\text{L}$ , Tropfen 0.2 mm nach oben ausgelenkt; Wellenlängen: 400 nm (blau), 550 nm (grün), 632.8 nm (rot).....	49
Abbildung 3-10: Spektren der Weißlichtquelle (Deuterium-Halogen-Lampe; Signal bei 486 nm: $\text{D}_2\text{-D}\beta$ ; Signal bei 656 nm: $\text{D}_2\text{-D}\alpha$ ) in Abhängigkeit des Tropfenvolumens eines Wassertropfens und Korrelation der Intensität bei 600 nm mit dem Tropfenvolumen (Bildeinschub).....	51
Abbildung 3-11: links: UV/Vis-Spektren von $\text{KMnO}_4$ (4 $\mu\text{L}$ ) in den angegebenen Konzentrationen; rechts: Extinktion bei 525 nm von 0.05 bis $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .....	52
Abbildung 3-12: Kalibriergeraden für $\text{KMnO}_4$ im levitierten Tropfen bei Volumen von 3 (rot) und 4 $\mu\text{L}$ (schwarz).....	53
Abbildung 3-13: links: Extinktion bei 525 nm einer $\text{KMnO}_4$ -Lösung ( $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) in Abhängigkeit des Tropfenvolumens; rechts: berechnete Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Tropfendurchmesser. ....	54
Abbildung 3-14: Extinktionsspektren eines Wassertropfens bei verschiedenen Tropfenvolumen gemessen gegen ein Referenzspektrum mit einem Volumen von 4 $\mu\text{L}$ .....	55
Abbildung 3-15: Extinktionsspektren von $\text{KMnO}_4$ -Lösung unter verschiedenen Bedingungen: rot: 5 $\mu\text{L}$ Tropfenvolumen ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) und 5 $\mu\text{L}$ Referenzvolumen; schwarz: 3 $\mu\text{L}$ Tropfenvolumen ( $1.67 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) und 5 $\mu\text{L}$ Referenzvolumen; blau: 3 $\mu\text{L}$ Tropfenvolumen ( $1.67 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) und 3 $\mu\text{L}$ Referenzvolumen; türkis: Differenz der Spektren bei 3 $\mu\text{L}$ Tropfenvolumen.....	57

Abbildung 3-16: Raman-Spektren von Toluol (4 $\mu$ l), welche mit unterschiedlichen Raman-Systemen gemessen wurden. Schwarz: eigener Messaufbau, Anregungswellenlänge 633 nm, 35 mW, 1 s; rot: Kaiser Optical Systems Inc. RamanRXN2, MR-Sonde, Anregungswellenlänge 785 nm, 50 mW, 1 s.....	60
Abbildung 3-17: Auftragung der relativen Raman-Intensitäten gegenüber der Exzentrizität (Breite/Höhe) des levitierten Tropfens für die vier Substanzen 1-Butyl-3-methylimidazolium-Hexafluorophosphat (BMIM.PF <sub>6</sub> , schwarz), Glycerin (grün), Polyethylenglykol (PEG, rot) und Wasser (blau).....	61
Abbildung 4-1: Exemplarische Extinktionsspektren von I <sub>3</sub> <sup>-</sup> -haltiger KI-Lösung (0.6 mol L <sup>-1</sup> , schwarz) sowie von TPPS-Lösung (1 $\times$ 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> , rot). ....	68
Abbildung 4-2: I <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Konzentrationsverläufe bei verschiedenen Versuchsbedingungen: rot: Levitation in Luft; blau: hängender Tropfen in Luft; orange: Levitation in N <sub>2</sub> -Atmosphäre; türkis: hängender Tropfen in N <sub>2</sub> -Atmosphäre; schwarz: Anpassung des I <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Konzentrationsverlaufs des hängenden Tropfens in Luft.....	69
Abbildung 4-3: Extinktionsspektren von TPPS vor (schwarz) und nach (rot) 1 h Ultraschall im Ultraschallbad (2.5 $\times$ 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> , links) und im levitierten Tropfen (1 $\times$ 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> , rechts). ....	72
Abbildung 4-4: Zeitliche Verläufe der Mittelwerte aus zwei Messungen der Extinktion am Maximum der Absorptionsbande von TPPS (1 $\times$ 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ) für den levitierten und den hängenden Tropfen. ....	73
Abbildung 4-5: Extinktionsspektrum (blau) und durch Anregung bei 633 nm erhaltenes Fluoreszenz-Spektrum des Cyanin-Farbstoffes Dy681 (31 $\times$ 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> , 5 $\mu$ L levitierter Tropfen) sowie dessen Struktur.....	74
Abbildung 4-6: links: UV/Vis-Extinktionsspektren von Dy681 in verschiedenen Konzentrationen; rechts: auf die Extinktion der Monomer-Bande (676 nm) normierte UV/Vis-Extinktionsspektren von Dy681 in verschiedenen Konzentrationen (M = Monomerbande; D = Dimerbande).....	75

Abbildung 4-7: UV/Vis-Extinktionsspektren einer verdampfenden Dy681-Lösung (Anfangskonzentration $61 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) zu verschiedenen Zeitpunkten der Verdampfung mit Angabe des Tropfenvolumens und der Konzentration. ....	76
Abbildung 4-8: Der Verlauf der Differenz der Extinktionskoeffizienten der Monomer- (676 nm) und Dimer-Bande (635 nm) in Abhängigkeit von der Konzentration (violett), die Anpassung der Messwerte (rot) sowie Vergleichswerte aus der Literatur <sup>218</sup> (schwarz). ....	77
Abbildung 4-9: links: Fluoreszenz-Spektren von Dy681 in verschiedenen Konzentrationen (Belichtungszeit 1 ms); rechts: intensitätsnormierte Fluoreszenz-Spektren von Dy681 in verschiedenen Konzentrationen. ....	79
Abbildung 4-10: Fluoreszenz-Intensität in Abhängigkeit der Dy681-Konzentration bei zwei Tropfengrößen (2.5 $\mu\text{L}$ , blau; 5 $\mu\text{L}$ , rot). ....	79
Abbildung 4-11: Der Verlauf der Fluoreszenz-Intensität in Abhängigkeit der Konzentration bei verdampfenden Tropfen sowie die Fluoreszenz-Intensität für verschiedene Konzentrationen bei verschiedenen Tropfenvolumen. ....	80
Abbildung 4-12: Extinktionsspektren von Dy681 (rot, $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) und Cy5.5 (blau, $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) sowohl im Tropfen als auch in einer Küvette aufgenommen. ....	82
Abbildung 4-13: Im levitierten Tropfen aufgenommene Fluoreszenz-Spektren von Dy681 (rot, $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) und Cy5.5 (blau, $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). ....	83
Abbildung 4-14: Allgemeine Struktur einer Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeit mit $R_{1-4} = C_yH_{(2y+1)}$ ( $y \geq 0$ ). ....	84
Abbildung 4-15: Strukturen und Kurznamen der fünf untersuchten ionischen Flüssigkeiten. ....	85
Abbildung 4-16: Zeitlicher Verlauf der prozentualen Volumenzunahme der fünf ionischen Flüssigkeiten (4 $\mu\text{L}$ ) durch Wasseraufnahme aus der Atmosphäre (61 %RH). ....	86
Abbildung 4-17: Zeitlicher Verlauf der Stoffmengenverhältnisse $M = n_{H_2O}/n_{IL}$ der fünf ionischen Flüssigkeiten bei der Wasseraufnahme. ....	88
Abbildung 4-18: Raman-Spektren der fünf ionischen Flüssigkeiten bei niedriger (7 %RH, rot) bzw. hoher (61 %RH, blau) Luftfeuchte der Atmosphäre. ....	91

Abbildung 4-19: Raman-Spektren levitierter EMIM.ES-Tropfen bei niedriger (7 %RH) und hoher (61 %RH) Luftfeuchte (oben) und IR-Spektren von trockenen und feuchten EMIM.ES-Filmen (unten).	92
Abbildung 4-20: Raman-Spektren im Bereich von $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ von EMIM.ES bei niedriger (rot, 9 %RH) bzw. hoher (blau, 70 %RH) Luftfeuchte.	93
Abbildung 4-21: Berechnete Strukturen (B3LYP/6-31+G*) <sup>238</sup> von EMIM.ES bzw. EMIM.ES + H <sub>2</sub> O nach Startstrukturen von EMIM.ES laut Dhumal <i>et al.</i> <sup>236</sup> und von EMIM.ES + H <sub>2</sub> O laut Zhang <i>et al.</i> <sup>162</sup> und Köddermann <i>et al.</i> <sup>161</sup>	95
Abbildung 4-22: Raman-Spektren der untersuchten ionischen Flüssigkeiten bei trockener Atmosphäre.	96
Abbildung 4-23: Bandenposition der Raman-Banden bei $565$ , $578$ und $765\text{ cm}^{-1}$ in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil von Wasser (gefüllte Symbole: Bandenposition bei der Wasseraufnahme; ungefüllte Symbole: Bandenposition bei der Wasserabgabe).	97
Abbildung 4-24: Verhältnis der Integrale über die CH-Banden von EMIM.ES ( $2783\text{--}3193\text{ cm}^{-1}$ ) sowie des Integrals über die H <sub>2</sub> O-Bande ( $3257\text{--}3771\text{ cm}^{-1}$ ) für EMIM.ES-H <sub>2</sub> O-Mischungen mit unterschiedlichen Stoffmengenanteilen von H <sub>2</sub> O.	99
Abbildung 4-25: Raman-Spektren von EMIM.ES im Bereich von $50\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ bei trockener und feuchter Atmosphäre sowie das Differenzspektrum der beiden Spektren.	100
Abbildung 4-26: UV/Vis-Spektrenverläufe bei der Reduktion von AgNO <sub>3</sub> mit NH <sub>2</sub> OH (links) bzw. NaBH <sub>4</sub> (rechts). Bildeinschub: zeitlicher Verlauf der normierten Extinktion bei der Wellenlänge des Banden-Maximums für die NH <sub>2</sub> OH-Reduktion (schwarz) und NaBH <sub>4</sub> -Reduktion (rot) von AgNO <sub>3</sub> .	103
Abbildung 4-27: Extinktionsspektren von durch Reduktion mit Hydroxylamin hergestellten Ag-Kolloiden, aufgenommen direkt nach der Synthese (schwarz) und einen Tag später (rot).	104
Abbildung 4-28: Zeitlicher Verlauf der Extinktion bei der Wellenlänge am Maximum der Plasmonenbande ( $409\text{ nm}$ ).	106

Abbildung 4-29: UV/Vis-Extinktionsspektren von Ag-Nanopartikeln in verschiedenen Stadien der Tropfenverdampfung.....	107
Abbildung 4-30: Strukturformel von Adenin mit Atomnummerierung. ....	108
Abbildung 4-31: oben: zeitliche Verläufe der SERS-Intensität der Bande der Ring-Atemschwingung von Adenin bei $\sim 740\text{ cm}^{-1}$ für die Nanopartikel-Erzeugung in Anwesenheit von Adenin (rot) und für die Nanopartikel-Erzeugung mit anschließender Adenin-Zugabe (schwarz); unten: zeitlicher Verlauf der Extinktion am Maximum der Plasmonenbande (416 nm) für die Nanopartikel-Erzeugung in Anwesenheit von Adenin (rot) und zeitlicher Verlauf der Extinktion (vervierfacht) bei 620 nm für die Nanopartikel-Erzeugung mit anschließender Adenin-Zugabe (schwarz). ....	109
Abbildung 4-32: SERS-Spektrum von Adenin, welches bei der Nanopartikel-Synthese anwesend war (rot) bzw. anschließend zugegeben wurde (schwarz).....	111
Abbildung 4-33: Zeitliche Verläufe der SERS-Intensität der Bande der Ring-Atemschwingung von Adenin bei $\sim 740\text{ cm}^{-1}$ bei Nanopartikel-Erzeugung mit anschließender Adenin-Zugabe ohne zusätzliches Aggregationsreagenz (schwarz) und mit zusätzlichem Aggregationsreagenz NaCl (rot). ....	113
Abbildung 4-34: UV/Vis-Extinktionsspektren der Reduktion von $\text{AgNO}_3$ mit $\text{NaBH}_4$ in EMIM.MS. ....	115
Abbildung 4-35: UV/Vis-Extinktionsspektren der Reduktion von $\text{HAuCl}_4$ mit $\text{NaBH}_4$ in EMIM.MS. ....	116
Abbildung 4-36: UV/Vis-Extinktionsspektren von Ag-Nanopartikeln in EMIM.MS; links: hergestellt im Glasgefäß, gemessen nach 2 min, 1 h und 1 d, rechts: zeitlicher Verlauf über 5 min derselben Partikel beginnend 2 min nach Herstellung.....	117
Abbildung 4-37: Verlauf der Differenz der Extinktionen am Maximum der Plasmonenbande der Ag-Nanopartikel und bei 550 nm bei der Reduktion von $\text{AgNO}_3$ mit $\text{NaBH}_4$ in EMIM.ES bei niedriger (8 %RH) und hoher (50 %RH) Luftfeuchte.....	118
Abbildung 4-38: Raman-Spektren der ionischen Flüssigkeit EMIM.MS (schwarz) und EMIM.MS mit Ag-Nanopartikeln (blau). ....	120

Abbildung 4-39: UV/Vis-Extinktions- (links) und Ramanspektren (rechts) eines im Glasgefäß hergestellten Ag-Kolloids nach 10 min Levitation bei mittlerer (42 %RH; blau, türkis) bzw. niedriger Luftfeuchte (10 %RH; rot/orange) (A = Anion, K = Kation) in EMIM.MS..... 121



### 6.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Spektrale Parameter der drei zur Verfügung stehenden Gitter. ....	59
Tabelle 3-2: Verwendete Chemikalien. ....	66
Tabelle 4-1: $I_3^-$ -Konzentrationen nach 1 h Reaktionszeit im hängenden und levitierten Tropfen (4 $\mu$ L) unter Luft- bzw. $N_2$ -Atmosphäre.....	70
Tabelle 4-2: Absorbanzen der Farbstoffe Dy681 und Cy5.5 bei den Konzentrationen $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ bzw. $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ in der Küvette und im levitierten Tropfen gemessen. ....	82
Tabelle 4-3: Relative Volumenzunahme und Stoffmengenanteil $x_{H_2O}$ nach der Gleichgewichtseinstellung der Wasseraufnahme bei hoher Luftfeuchte (61 %RH) und kinetische Parameter.....	89
Tabelle 4-4: Vergleich von experimentellen Parametern (Radius $r$ , Volumen $V$ des untersuchten Flüssigkeitsvolumens, die mit der Gasphase in Kontakt stehende Oberfläche $A_O$ , das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, die Absorptionsrate $k$ , das Produkt aus Absorptionsrate und Gleichgewichts-Stoffmengenverhältnis, die auf das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis normierte Absorptionsrate, das auf das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis normierte Produkt aus Absorptionsrate und Gleichgewichts-Stoffmengenverhältnis) für BMIM.BF <sub>4</sub> zwischen DiFrancesco <sup>13</sup> (aus den Angaben für 41 %RH und 83 %RH gemittelt) und der Falle (61 %RH).....	89
Tabelle 4-5: Bandenpositionen von EMIM.ES in den Raman- und IR-Spektren bei trockener Atmosphäre und die Differenzen der Bandenpositionen bei feuchter bzw. trockener Atmosphäre. ....	93
Tabelle 4-6: Ausgewählte harmonische Wellenzahlen $\omega$ , IR-Bandenintensität $I_{IR}$ und Raman-Streuquerschnitte $\sigma_{Raman}$ (B3LYP/6-31+G*) der in Abbildung 4-21 dargestellten Strukturen von EMIM.ES und EMIM.ES + H <sub>2</sub> O. ....	94
Tabelle 4-7: Vergleich der experimentell beobachteten Bandenpositionen für EMIM.ES bei trockener Atmosphäre und Wellenzahldifferenzen zwischen den Spektren der feuchten und trockenen ionischen Flüssigkeit im Vergleich zu den berechneten Wellenzahldifferenzen von EMIM.ES und EMIM.ES + H <sub>2</sub> O. ....	96

Tabelle 4-8: Bandenzuordnungen ausgewählter Schwingungen von Adenin nach Giese <i>et al.</i> <sup>73</sup> und Papadopoulou <i>et al.</i> <sup>252</sup> .....	111
Tabelle 4-9: Zuordnung ausgewählter Banden in Raman-Spektren von EMIM.MS. ....	121

## 6.4 Literatur

1. J.K.R. Weber, C.A. Rey, J. Neuefeind, C.J. Benmore, Acoustic levitator for structure measurements on low temperature liquid droplets. *Review of Scientific Instruments* **2009**, 80 (8), 083904.
2. S.E. Wolf, J. Leiterer, M. Kappl, F. Emmerling, W. Tremel, Early Homogenous Amorphous Precursor Stages of Calcium Carbonate and Subsequent Crystal Growth in Levitated Droplets. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (37), 12342-12347.
3. M. Klimakow, J. Leiterer, J. Kneipp, E. Rössler, U. Panne, K. Rademann, F. Emmerling, Combined Synchrotron XRD/Raman Measurements: In Situ Identification of Polymorphic Transitions during Crystallization Processes. *Langmuir* **2010**, 26 (13), 11233-11237.
4. W.A. Oran, L.H. Berge, H.W. Parker, Parametric study of an acoustic levitation system. *Review of Scientific Instruments* **1980**, 51 (5), 626-631.
5. H.M. Hertz, Standing-Wave Acoustic Trap for Nonintrusive Positioning of Microparticles. *Journal of Applied Physics* **1995**, 78 (8), 4845-4849.
6. E.G. Lierke, Acoustic levitation - A comprehensive survey of principles and applications. *Acustica* **1996**, 82 (2), 220-237.
7. A.N. Davies, P. Jacob, A. Stockhaus, R. Kuckuk, W. Hill, R. Hergenroder, A. Zybin, D. Klockow, Acoustic trap for simplified micro-sample handling in laser spectroscopy. *Applied Spectroscopy* **2000**, 54 (12), 1831-1836.
8. J. Leiterer, M. Grabolle, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Ziegler, T. Nann, U. Panne, Acoustically levitated droplets - A contactless sampling method for fluorescence studies. *Fluorescence Methods and Applications: Spectroscopy, Imaging, and Probes* **2008**, 1130, 78-84.
9. M. Lopez-Pastor, A. Dominguez-Vidal, M.J. Ayora-Canada, T. Laurell, M. Valcarcel, B. Lendl, Containerless reaction monitoring in ionic liquids by means of Raman microspectroscopy. *Lab on a Chip* **2007**, 7 (1), 126-132.
10. B.R. Wood, P. Heraud, S. Stojkovic, D. Morrison, J. Beardall, D. McNaughton, A portable Raman acoustic levitation spectroscopic system for the identification and environmental monitoring of algal cells. *Analytical Chemistry* **2005**, 77 (15), 4955-4961.
11. E. Welter and B. Neidhart, Acoustically levitated droplets - A new tool for micro and trace analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1997**, 357 (3), 345-350.
12. M.J. Earle, J. Esperanca, M.A. Gilea, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature* **2006**, 439 (7078), 831-834.

13. F. Di Francesco, N. Calisi, M. Creatini, B. Melai, P. Salvo, C. Chiappe, Water sorption by anhydrous ionic liquids. *Green Chemistry* **2011**, 13 (7), 1712-1717.
14. J. Dupont and J.D. Scholten, On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39 (5), 1780-1804.
15. R. Seemann, M. Brinkmann, T. Pfohl, S. Herminghaus, Droplet based microfluidics. *Reports on Progress in Physics* **2012**, 75 (1), 016601.
16. D.B. Weibel and G.M. Whitesides, Applications of microfluidics in chemical biology. *Current Opinion in Chemical Biology* **2006**, 10 (6), 584-591.
17. D.C. Duffy, J.C. McDonald, O.J.A. Schueller, G.M. Whitesides, Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane). *Analytical Chemistry* **1998**, 70 (23), 4974-4984.
18. J. Berthier, Microdrops and Digital Microfluidics. *Micro & Nano Technologies*, **2008**, William Andrew Inc., Norwich, NY, USA.
19. S. Thutupalli, S. Herminghaus, R. Seemann, Bilayer membranes in micro-fluidics: from gel emulsions to soft functional devices. *Soft Matter* **2011**, 7 (4), 1312-1320.
20. C. Holtze, A.C. Rowat, J.J. Agresti, J.B. Hutchison, F.E. Angile, C.H.J. Schmitz, S. Koster, H. Duan, K.J. Humphry, R.A. Scanga, J.S. Johnson, D. Pisignano, D.A. Weitz, Biocompatible surfactants for water-in-fluorocarbon emulsions. *Lab on a Chip* **2008**, 8 (10), 1632-1639.
21. A.R. Abate and D.A. Weitz, Air-bubble-triggered drop formation in microfluidics. *Lab on a Chip* **2011**, 11 (10), 1713-1716.
22. A. Wixforth, Acoustically Driven Programmable Microfluidics for Biological and Chemical Applications. *Journal of the Association for Laboratory Automation* **2006**, 11 (6), 399-405.
23. A. Toegl, R. Kirchner, C. Gauer, A. Wixforth, Enhancing Results of Microarray Hybridizations Through Microagitation. *Journal of Biomolecular Techniques* **2003**, 14 (3), 197-204.
24. R. Tuckermann and S. Bauerecker, "Fir trees" in standing ultrasonic field: How acoustic cold gas cases function. *Chemie in Unserer Zeit* **2008**, 42 (6), 402-407.
25. S. Bauerecker and B. Neidhart, Cold Gas Traps for Ice Particle Formation. *Science* **1998**, 282 (5397), 2211-2212.
26. E.H. Brandt, Levitation in Physics. *Science* **1989**, 243 (4889), 349-355.
27. V. Vandaele, P. Lambert, A. Delchambre, Non-contact handling in microassembly: Acoustical levitation. *Precision Engineering-Journal of the International Societies for Precision Engineering and Nanotechnology* **2005**, 29 (4), 491-505.

28. S. Santesson and S. Nilsson, Airborne chemistry: acoustic levitation in chemical analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004**, 378 (7), 1704-1709.
29. R.A. Millikan, The Isolation of an Ion, a Precision Measurement of its Charge, and the Correction of Stokes's Law. *Physical Review (Series I)* **1911**, 32 (4), 349-397.
30. S.K. Chung and E.H. Trinh, Containerless protein crystal growth in rotating levitated drops. *Journal of Crystal Growth* **1998**, 194 (3-4), 384-397.
31. M. Torsten, G. Annamaria, S. Thomas, G.S. Stephen, B. Franco, G. Giovanni De, R. Leoni, F. Günter, Trapping of micrometre and sub-micrometre particles by high-frequency electric fields and hydrodynamic forces. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1996**, 29 (2), 340.
32. U.K. Krieger, C. Marcolli, J.P. Reid, Exploring the complexity of aerosol particle properties and processes using single particle techniques. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (19), 6631-6662.
33. W.K. Rhim, K. Ohsaka, P.F. Paradis, R.E. Spjut, Noncontact technique for measuring surface tension and viscosity of molten materials using high temperature electrostatic levitation. *Review of Scientific Instruments* **1999**, 70 (6), 2796-2801.
34. T. Ishikawa, P.F. Paradis, T. Itami, S. Yoda, Non-contact thermophysical property measurements of refractory metals using an electrostatic levitator. *Measurement Science & Technology* **2005**, 16 (2), 443-451.
35. M.V. Berry and A.K. Geim, Of flying frogs and levitrons. *European Journal of Physics* **1997**, 18 (4), 307-313.
36. A. Ashkin, Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure. *Physical Review Letters* **1970**, 24 (4), 156-159.
37. P.A. Bancel, V.B. Cajipe, F. Rodier, J. Witz, Laser seeding for biomolecular crystallization. *Journal of Crystal Growth* **1998**, 191 (3), 537-544.
38. N. Malagnino, G. Pesce, A. Sasso, E. Arimondo, Measurements of trapping efficiency and stiffness in optical tweezers. *Optics Communications* **2002**, 214 (1-6), 15-24.
39. K. Taguchi, M. Tanaka, M. Ikeda, Theoretical study of an optical levitation using dual beam from optical fibers inserted at an angle. *Optics Communications* **2001**, 194 (1-3), 67-73.
40. K. Visscher, G.J. Brakenhoff, J.J. Krol, Micromanipulation by “multiple” optical traps created by a single fast scanning trap integrated with the bilateral confocal scanning laser microscope. *Cytometry* **1993**, 14 (2), 105-114.
41. W.A. Oran and L.H. Berge, Containerless Melting and Solidification of Materials with an Aerodynamic Levitation System. *Review of Scientific Instruments* **1982**, 53 (6), 851-853.

42. P.C. Nordine and R.M. Atkins, Aerodynamic Levitation of Laser-Heated Solids in Gas Jets. *Review of Scientific Instruments* **1982**, 53 (9), 1456-1464.
43. A.C. Barnes, K.R. Whittle, J.E. Enderby, A determination of the electronic conductivity of aerodynamically levitated high temperature liquid metals and semiconductors by contactless methods. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, 312–314 (0), 299-304.
44. K.-J. Lee, C.-H. Lee, G.-W. Lee, W.-S. Hwang, C.-H. Lee, S. Yoda, W.-S. Cho, Thermophysical properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics prepared by aerodynamic levitation. *Thermochimica Acta* **2012**, 542 (0), 37-41.
45. G. Reinhart and J. Hoeppe, Non-Contact Handling Using High-Intensity Ultrasonics. *CIRP Annals - Manufacturing Technology* **2000**, 49 (1), 5-8.
46. J. Leiterer, Die Ultraschallfalle als analytisches Werkzeug, *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I*, **2009**, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin.
47. R. Tuckermann, S. Bauerecker, H.K. Cammenga, Generation and characterization of surface layers on acoustically levitated drops. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 310 (2), 559-569.
48. A. Saha, S. Basu, R. Kumar, Particle image velocimetry and infrared thermography in a levitated droplet with nanosilica suspensions. *Experiments in Fluids* **2012**, 52 (3), 795-807.
49. C. Esen, T. Weigel, V. Sprynchak, G. Schweiger, Raman spectroscopy on deformed droplets: theory and experiment. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **2004**, 89 (1-4), 79-85.
50. M.C. Schlegel, K.J. Wenzel, A. Sarfraz, U. Panne, F. Emmerling, A wall-free climate unit for acoustic levitators. *Review of Scientific Instruments* **2012**, 83 (5), 055101.
51. A. Stindt, M. Albrecht, U. Panne, J. Riedel, CO<sub>2</sub> laser ionization of acoustically levitated droplets. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2012**, 1-6.
52. F. Priego-Capote and L. de Castro, Ultrasound-assisted levitation: Lab-on-a-drop. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2006**, 25 (9), 856-867.
53. A. Kundt, Über eine neue Art akustischer Staubfiguren und über die Anwendung derselben zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in festen Körpern und Gasen. *Annalen der Physik und Chemie* **1866**, 127 (4), 497-523.
54. K. Bücks and H. Müller, About some observations on oscillating piezoelectric quartz crystals and its sound field. *Zeitschrift für Physik* **1933**, 84 (1-2), 75-86.
55. L.V. King, On the Acoustic Radiation Pressure on Spheres. *Proceedings of the Royal Society A* **1934**, 147, 212-240.
56. T. Hasegawa and K. Yosioka, Acoustic radiation force on a solid elastic sphere. *Journal of the Acoustical Society of America* **1969**, 46 (5B), 1139-1143.

57. E.H. Trinh, Compact acoustic levitation device for studies in fluid dynamics and material science in the laboratory and microgravity. *Review of Scientific Instruments* **1985**, 56 (11), 2059-2065.
58. J.T. Cronin and T.B. Brill, Acoustic Levitation as an IR Spectroscopy Sampling Technique. *Applied Spectroscopy* **1989**, 43 (2), 253-257.
59. M. Seaver, A. Galloway, T.J. Manuccia, Acoustic levitation in a free-jet wind tunnel. *Review of Scientific Instruments* **1989**, 60 (11), 3452-3459.
60. A. Biswas, Solidification of Acoustically Levitated O-Terphenyl Crystals - A Raman Study. *Journal of Crystal Growth* **1995**, 147 (1-2), 155-164.
61. S. Bauerecker and B. Neidhart, Atmospheric physics - Cold gas traps for ice particle formation. *Science* **1998**, 282 (5397), 2211-2212.
62. J.R. Gao, C.D. Cao, B. Wei. *Containerless processing of materials by acoustic levitation*. in *G0 I Symposium of COSPAR Scientific Commission G Held at the 32nd COSPAR Scientific Assembly*. 1998. Nagoya, Japan.
63. R. Eberhardt and B. Neidhart, Acoustic levitation device for sample pretreatment in microanalysis and trace analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1999**, 365 (6), 475-479.
64. M. Sauer, J. Hofkens, J. Enderlein, Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging, **2011**, Wiley-VCH, Weinheim.
65. D.C. Harris, Lehrbuch der Quantitativen Analyse, **2002**, Springer-Verlag, Berlin.
66. A. Omrane, S. Santesson, M. Alden, S. Nilsson, Laser techniques in acoustically levitated micro droplets. *Lab on a Chip* **2004**, 4 (4), 287-291.
67. O. Rohling, C. Weitkamp, B. Neidhart, Experimental setup for the determination of analytes contained in ultrasonically levitated drops. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **2000**, 368 (2-3), 125-129.
68. R.L. McCreery, Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. *Chemical Analysis*, **2000**, Wiley-Interscience, New York.
69. C.V. Raman and K.S. Krishnan, The negative absorption of radiation. *Nature* **1928**, 122, 12-13.
70. M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters* **1974**, 26 (2), 163-166.
71. D.L. Jeanmaire and R.P. Van Duyne, Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1977**, 84 (1), 1-20.

72. M.G. Albrecht and J.A. Creighton, Anomalous intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99 (15), 5215-5217.
73. B. Giese and D. McNaughton, Surface-enhanced Raman spectroscopic and density functional theory study of adenine adsorption to silver surfaces. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106 (1), 101-112.
74. X.M. Lin, Y. Cui, Y.H. Xu, B. Ren, Z.Q. Tian, Surface-enhanced Raman spectroscopy: substrate-related issues. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, 394 (7), 1729-1745.
75. W. Haiss, N.T.K. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig, Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra. *Analytical Chemistry* **2007**, 79 (11), 4215-4221.
76. V. Joseph, A. Matschulat, J. Polte, S. Rolf, F. Emmerling, J. Kneipp, SERS enhancement of gold nanospheres of defined size. *Journal of Raman Spectroscopy* **2011**, 42 (9), 1736-1742.
77. C.J. Orendorff, L. Gearheart, N.R. Jana, C.J. Murphy, Aspect ratio dependence on surface enhanced Raman scattering using silver and gold nanorod substrates. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8 (1), 165-170.
78. A. Campion and P. Kambhampati, Surface-enhanced Raman scattering. *Chemical Society Reviews* **1998**, 27 (4), 241-250.
79. Zhao, L. Jensen, G.C. Schatz, Pyridine-Ag<sub>20</sub> Cluster: A Model System for Studying Surface-Enhanced Raman Scattering. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128 (9), 2911-2919.
80. C.L. Haynes, A.D. McFarland, R.P.V. Duyne, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Analytical Chemistry* **2005**, 77 (17), 338 A-346 A.
81. E.C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P.G. Etchegoin, Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111 (37), 13794-13803.
82. M. Kerker, D.S. Wang, H. Chew, Surface-Enhanced Raman-Scattering (SERS) by Molecules Adsorbed at Spherical Particles. *Applied Optics* **1980**, 19 (19), 3373-3388.
83. R. Tuckermann, L. Puskar, M. Zavabeti, R. Sekine, D. McNaughton, Chemical analysis of acoustically levitated drops by Raman spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, 394 (5), 1433-1441.
84. S. Santesson, J. Johansson, L. Taylor, I. Levander, S. Fox, M. Sepaniak, S. Nilsson, Airborne chemistry coupled to Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry* **2003**, 75 (9), 2177-2180.



85. S.J. Brotton and R.I. Kaiser, In Situ Raman Spectroscopic Study of Gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and Epsomite ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) Dehydration Utilizing an Ultrasonic Levitator. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, 4 (4), 669-673.
86. S.J. Brotton and R.I. Kaiser, Novel high-temperature and pressure-compatible ultrasonic levitator apparatus coupled to Raman and Fourier transform infrared spectrometers. *Review of Scientific Instruments* **2013**, 84 (5), 11.
87. L. Puskar, R. Tuckermann, T. Frosch, J. Popp, V. Ly, D. McNaughton, B.R. Wood, Raman acoustic levitation spectroscopy of red blood cells and Plasmodium falciparum trophozoites. *Lab on a Chip* **2007**, 7 (9), 1125-1131.
88. S. Rehder, J.X. Wu, J. Laackmann, H.U. Moritz, J. Rantanen, T. Rades, C.S. Leopold, A case study of real-time monitoring of solid-state phase transformations in acoustically levitated particles using near infrared and Raman spectroscopy. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **2013**, 48 (1-2), 97-103.
89. N. Leopold, M. Haberkorn, T. Laurell, J. Nilsson, J.R. Baena, J. Frank, B. Lendl, On-line monitoring of airborne chemistry in levitated nanodroplets: In situ synthesis and application of SERS-active Ag-sols for trace analysis by FT-Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry* **2003**, 75 (9), 2166-2171.
90. H. Günzler and H.-U. Gremlich, IR-Spektroskopie, **2003**, 4, Wiley-VCH, Weinheim.
91. N.J. Mason, E.A. Drage, S.M. Webb, A. Dawes, R. McPheat, G. Hayes, The spectroscopy and chemical dynamics of microparticles explored using an ultrasonic trap. *Conference on Spectroscopy and Dynamics of Microparticles* **2007**, 367-376.
92. N. Stribeck, X-Ray Scattering of Soft Matter. *Springer Laboratory Manuals in Polymer Science*, **2007**, Springer-Verlag, Berlin.
93. H. Krischner, Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, **1990**, 4, Vieweg, Braunschweig.
94. M. Kotlarchyk, R.B. Stephens, J.S. Huang, Study of Schultz distribution to model polydispersity of microemulsion droplets. *Journal of Physical Chemistry* **1988**, 92 (6), 1533-1538.
95. J. Leiterer, F. Delissen, F. Emmerling, A.F. Thunemann, U. Panne, Structure analysis using acoustically levitated droplets. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2008**, 391 (4), 1221-1228.
96. J. Polte, M. Herder, R. Erler, S. Rolf, A. Fischer, C. Würth, A.F. Thünemann, R. Kraehnert, F. Emmerling, Mechanistic insights into seeded growth processes of gold nanoparticles. *Nanoscale* **2010**, 2 (11), 2463-2469.
97. J. Polte, F. Emmerling, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, A.F. Thunemann, Real-Time Monitoring of Copolymer Stabilized Growing Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2010**, 26 (8), 5889-5894.

98. J. Polte, T.T. Ahner, F. Delissen, S. Sokolov, F. Emmerling, A.F. Thunemann, R. Kraehnert, Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled In Situ XANES and SAXS Evaluation. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (4), 1296-1301.
99. F. Delissen, J. Leiterer, R. Bienert, F. Emmerling, A.F. Thunemann, Agglomeration of proteins in acoustically levitated droplets. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2008**, *392* (1-2), 161-165.
100. M.-C. Schlegel, A. Sarfraz, U. Müller, U. Panne, F. Emmerling, First Seconds in a Building's Life—In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction Study of Cement Hydration on the Millisecond Timescale. *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51* (20), 4993-4996.
101. J. Radnik, U. Bentrup, J. Leiterer, A. Brückner, F. Emmerling, Levitated Droplets as Model System for Spray Drying of Complex Oxides: A Simultaneous in Situ X-ray Diffraction/Raman Study. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (24), 5425-5431.
102. J. Leiterer, F. Emmerling, J. Radnik, U. Bentrup, A. Brückner, Flying droplets as model system for spray drying? An in situ synchrotron X-ray scattering study on complex oxides catalyst precursors. *Catalysis Today* **2010**, *155* (3-4), 326-330.
103. A. Sarfraz, M.C. Schlegel, J. Wright, F. Emmerling, Advanced gas hydrate studies at ambient conditions using suspended droplets. *Chemical Communications* **2011**, *47* (33), 9369-9371.
104. M.S. Westphall, K. Jorabchi, L.M. Smith, Mass spectrometry of acoustically levitated droplets. *Analytical Chemistry* **2008**, *80* (15), 5847-5853.
105. J. Leiterer, U. Panne, A.F. Thunemann, S.M. Weidner, Container-less polymerization in acoustically levitated droplets: an analytical study by GPC and MALDI-TOF mass spectrometry. *Analytical Methods* **2011**, *3* (1), 70-73.
106. K. Ohsaka, A. Rednikov, S.S. Sadhal, Noncontact technique for determining the thermal diffusivity coefficient on acoustically levitated liquid drops. *Review of Scientific Instruments* **2003**, *74* (2), 1107-1112.
107. W.J. Xie and B. Wei, Temperature dependence of single-axis acoustic levitation. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93* (5), 3016-3021.
108. K.S. Suslick, Sonochemistry. *Science* **1990**, *247* (4949), 1439-1445.
109. W.B. McNamara, Y.T. Didenko, K.S. Suslick, Sonoluminescence temperatures during multi-bubble cavitation. *Nature* **1999**, *401* (6755), 772-775.
110. T. Tuziuti, K. Yasui, M. Sivakumar, Y. Iida, Influence of dissolved-air concentration on spatial distribution of bubbles for sonochemistry. *Ultrasonics* **2006**, *44*, E357-E361.
111. A. Henglein, Sonochemistry: Historical developments and modern aspects. *Ultrasonics* **1987**, *25* (1), 6-16.

112. K.S. Suslick, J.J. Gawienowski, P.F. Schubert, H.H. Wang, Alkane Sonochemistry. *Journal of Physical Chemistry* **1983**, 87 (13), 2299-2301.
113. W.T. Richards and A.L. Loomis, The chemical effects of high frequency sound waves I. A preliminary survey. *Journal of the American Chemical Society* **1927**, 49, 3086-3100.
114. D.A. Palmer, R.W. Ramette, R.E. Mesmer, Triiodide Ion Formation Equilibrium and Activity Coefficients in Aqueous Solution. *Journal of Solution Chemistry* **1984**, 13 (9), 673-683.
115. H. Nomura, S. Koda, K. Yasuda, Y. Kojima, Quantification of ultrasonic intensity based on the decomposition reaction of porphyrin. *Ultrasonics Sonochemistry* **1996**, 3 (3), S153-S156.
116. H. Nomura, S. Koda, K. Yasuda, Y. Kojima, Ultrasonic irradiation effect on porphyrin and its application for quantification of ultrasonic intensity. *Ultrasonics* **1996**, 34 (2-5), 555-557.
117. L. Rong, Y. Kojima, S. Koda, H. Nomura, Simple quantification of ultrasonic intensity using aqueous solution of phenolphthalein. *Ultrasonics Sonochemistry* **2001**, 8 (1), 11-15.
118. S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. *Ultrasonics Sonochemistry* **2003**, 10 (3), 149-156.
119. M.H. Entezari and P. Kruus, Effect of Frequency on Sonochemical Reactions .1. Oxidation of Iodide. *Ultrasonics Sonochemistry* **1994**, 1 (2), S75-S79.
120. E.T. Chainani, K.T. Ngo, A. Scheeline, Electrochemistry in an Acoustically Levitated Drop. *Analytical Chemistry* **2013**, 85 (4), 2500-2506.
121. E.H. Trinh and J.L. Robey, Experimental study of streaming flows associated with ultrasonic levitators. *Physics of Fluids* **1994**, 6 (11), 3567-3579.
122. Y. Yamamoto, Y. Abe, A. Fujiwara, K. Hasegawa, K. Aoki, Internal Flow of Acoustically Levitated Droplet. *Microgravity Science and Technology* **2008**, 20 (3-4), 277-280.
123. W.J. Xie and B. Wei, Sound field inside acoustically levitated spherical drop. *Applied Physics Letters* **2007**, 90 (20), 204104.
124. A.L. Yarin, D.A. Weiss, G. Brenn, D. Rensink, Acoustically levitated drops: drop oscillation and break-up driven by ultrasound modulation. *International Journal of Multiphase Flow* **2002**, 28 (6), 887-910.
125. A.J. Barlow and E. Yazgan, Phase Change Method for Measurement of Ultrasonic Wave Velocity and a Determination of the Speed of Sound in Water. *British Journal of Applied Physics* **1966**, 17 (6), 807-819.

126. N.F. Declercq, J. Degrieck, O. Leroy, Generalized Snell's law and its possible relation to coherent backscattering of ultrasonic waves. *Applied Physics Letters* **2004**, 84 (21), 4245-4247.
127. S.N. Katekhaye and P.R. Gogate, Intensification of cavitation activity in sonochemical reactors using different additives: Efficacy assessment using a model reaction. *Chemical Engineering and Processing* **2011**, 50 (1), 95-103.
128. J. Rooze, E.V. Rebrov, J.C. Schouten, J.T.F. Keurentjes, Effect of resonance frequency, power input, and saturation gas type on the oxidation efficiency of an ultrasound horn. *Ultrasonics Sonochemistry* **2011**, 18 (1), 209-215.
129. B. Ruscic, J.E. Boggs, A. Burcat, A.G. Csaszar, J. Demaison, R. Janoschek, J.M.L. Martin, M.L. Morton, M.J. Rossi, J.F. Stanton, P.G. Szalay, P.R. Westmoreland, F. Zabel, T. Berces, IUPAC critical evaluation of thermochemical properties of selected radicals. Part I. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2005**, 34 (2), 573-656.
130. A. Weissler, I. Pecht, M. Anbar, Ultrasound Chemical Effects on Pure Organic Liquids. *Science* **1965**, 150 (3701), 1288-1289.
131. G. Cum, G. Galli, R. Gallo, A. Spadaro, Role of Frequency in the Ultrasonic Activation of Chemical Reactions. *Ultrasonics* **1992**, 30 (4), 267-270.
132. T. Yanagisawa, K. Shimizu, S. Tunoda, A. Kojima, Acceleration of the Formation Reaction of the Lead(II)-Porphyrin Complex by Ultrasonic Irradiation. *Bunseki Kagaku* **1992**, 41 (10), 511-513.
133. M. Tabata, S. Koda, K. Yasuda, H. Nomura, Effect of Ultrasonic Irradiation on the Formation of Lead(II) and Zinc(II) Porphyrins. *Bunseki Kagaku* **1995**, 44 (3), 221-225.
134. R. Amann and B.M. Fuchs, Single-cell identification in microbial communities by improved fluorescence in situ hybridization techniques. *Nature Reviews Microbiology* **2008**, 6 (5), 339-348.
135. D.J. Stephens and V.J. Allan, Light Microscopy Techniques for Live Cell Imaging. *Science* **2003**, 300 (5616), 82-86.
136. J. Grandke, U. Resch-Genger, W. Bremser, L.-A. Garbe, R.J. Schneider, Quality assurance in immunoassay performance-temperature effects. *Analytical Methods* **2012**, 4 (4), 901-905.
137. C. Reichardt, Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chemical Reviews* **1994**, 94 (8), 2319-2358.
138. F. Würthner, T.E. Kaiser, C.R. Saha-Möller, J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, 50 (15), 3376-3410.

139. U. Rösch, S. Yao, R. Wortmann, F. Würthner, Fluorescent H-aggregates of merocyanine dyes. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, 45 (42), 7026-7030.
140. T.L. Stephens and R.S. Budwig, Three-axis acoustic device for levitation of droplets in an open gas stream and its application to examine sulfur dioxide absorption by water droplets. *Review of Scientific Instruments* **2007**, 78 (1), 014901.
141. S. Santesson, M. Andersson, E. Degerman, T. Johansson, J. Nilsson, S. Nilsson, Airborne cell analysis. *Analytical Chemistry* **2000**, 72 (15), 3412-3418.
142. M.Y. Choi, C.K. Chan, Y.H. Zhang, Application of fluorescence spectroscopy to study the state of water in aerosols. *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108 (7), 1133-1138.
143. P. Desjardins, Micro-volume spectroscopy: thinking outside the cuvette. *Nature Methods* **2007**, AN26-AN27.
144. I. Krossing, J.M. Slatery, C. Daguenet, P.J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingartner, Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128 (41), 13427-13434.
145. J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry* **2001**, 3 (4), 156-164.
146. P. Sun and D.W. Armstrong, Ionic liquids in analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta* **2010**, 661 (1), 1-16.
147. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. Susan, M. Watanabe, Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 (13), 6103-6110.
148. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. Abu Bin Hasan Susan, M. Watanabe, Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108 (42), 16593-16600.
149. J.D. Holbrey, W.M. Reichert, R.P. Swatloski, G.A. Broker, W.R. Pitner, K.R. Seddon, R.D. Rogers, Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions. *Green Chemistry* **2002**, 4 (5), 407-413.
150. L. Santos, J.N.C. Lopes, J.A.P. Coutinho, J. Esperanca, L.R. Gomes, I.M. Marrucho, L.P.N. Rebelo, Ionic liquids: First direct determination of their cohesive energy. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129 (2), 284-285.
151. J.N.A.C. Lopes and A.A.H. Padua, Nanostructural organization in ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110 (7), 3330-3335.

152. Y.T. Wang and G.A. Voth, Unique spatial heterogeneity in ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (35), 12192-12193.
153. K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres, Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72* (12), 2275-2287.
154. P. Dash and R.W.J. Scott, 1-Methylimidazole stabilization of gold nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *Chemical Communications* **2009** (7), 812-814.
155. J. Jacquemin, P. Husson, A.A.H. Padua, V. Majer, Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chemistry* **2006**, *8* (2), 172-180.
156. S. Cuadrado-Prado, M. Dominguez-Perez, E. Rilo, S. Garcia-Garabal, L. Segade, C. Franjo, O. Cabeza, Experimental measurement of the hygroscopic grade on eight imidazolium based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* **2009**, *278* (1-2), 36-40.
157. E. Rilo, L.M. Varea, O. Cabeza, Density and Derived Thermodynamic Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Alkyl Sulfate Ionic Liquid Binary Mixtures with Water and with Ethanol from 288 K to 318 K. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2012**, *57* (8), 2136-2142.
158. A.P. Fröba, P. Wasserscheid, D. Gerhard, H. Kremer, A. Leipertz, Revealing the influence of the strength of coulomb interactions on the viscosity and interfacial tension of ionic liquid cosolvent mixtures. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (44), 12817-12822.
159. E. Rilo, J. Vila, J. Pico, S. Garcia-Garabal, L. Segade, L.M. Varela, O. Cabeza, Electrical Conductivity and Viscosity of Aqueous Binary Mixtures of 1-Alkyl-3-methyl Imidazolium Tetrafluoroborate at Four Temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2010**, *55* (2), 639-644.
160. L. Cammarata, S.G. Kazarian, P.A. Salter, T. Welton, Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, *3* (23), 5192-5200.
161. T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, The association of water in ionic liquids: A reliable measure of polarity. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45* (22), 3697-3702.
162. Q.G. Zhang, N.N. Wang, Z.W. Yu, The Hydrogen Bonding Interactions between the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethyl Sulfate and Water. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114* (14), 4747-4754.
163. L. Feng and Z.I. Chen, Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids* **2008**, *142* (1-3), 1-5.
164. N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M.L. Maxim, H. Rodriguez, R.D. Rogers, Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. *Green Chemistry* **2009**, *11* (5), 646-655.

165. P. Wasserscheid and W. Keim, Ionic liquids - New "solutions" for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, 39 (21), 3772-3789.
166. H. Shobukawa, H. Tokuda, M.A.H. Susan, M. Watanabe, Ion transport properties of lithium ionic liquids and their ion gels. *Electrochimica Acta* **2005**, 50 (19), 3872-3877.
167. S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, M. Watanabe, N. Terada, Highly reversible lithium metal secondary battery using a room temperature ionic liquid/lithium salt mixture and a surface-coated cathode active material. *Chemical Communications* **2006** (5), 544-545.
168. P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J.E. Moser, J. Teuscher, W. Kantlehner, J. Mezger, E.V. Stoyanov, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, Charge separation and efficient light energy conversion in sensitized mesoscopic solar cells based on binary ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (18), 6850-6856.
169. F. Mazille, Z.F. Fei, D.B. Kuang, D.B. Zhao, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, P.J. Dyson, Influence of ionic liquids bearing functional groups in dye-sensitized solar cells. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45 (4), 1585-1590.
170. W. Xu and C.A. Angell, Solvent-free electrolytes with aqueous solution - Like conductivities. *Science* **2003**, 302 (5644), 422-425.
171. C.F. Ye, W.M. Liu, Y.X. Chen, L.G. Yu, Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. *Chemical Communications* **2001** (21), 2244-2245.
172. A. Berthod, L. He, D.W. Armstrong, Ionic liquids as stationary phase solvents for methylated cyclodextrins in gas chromatography. *Chromatographia* **2001**, 53 (1-2), 63-68.
173. D.W. Armstrong, L.K. Zhang, L.F. He, M.L. Gross, Ionic liquids as matrixes for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **2001**, 73 (15), 3679-3686.
174. H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, Synthesis of gold nanoparticles modified with ionic liquid based on the imidazolium cation. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126 (10), 3026-3027.
175. R. Taylor, S. Coulombe, T. Otanicar, P. Phelan, A. Gunawan, W. Lv, G. Rosengarten, R. Prasher, H. Tyagi, Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids. *Journal of Applied Physics* **2013**, 113 (1), 011301.
176. P.C. Lee and D. Meisel, Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. *Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86 (17), 3391-3395.
177. J.A. Creighton, C.G. Blatchford, M.G. Albrecht, Plasma Resonance Enhancement of Raman-Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles or Size Comparable to the Excitation Wavelength. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II* **1979**, 75, 790-798.

178. N. Leopold and B. Lendl, A new method for fast preparation of highly surface-enhanced Raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (24), 5723-5727.
179. R.F. Aroca, R.A. Alvarez-Puebla, N. Pieczonka, S. Sanchez-Cortez, J.V. Garcia-Ramos, Surface-enhanced Raman scattering on colloidal nanostructures. *Advances in Colloid and Interface Science* **2005**, *116* (1-3), 45-61.
180. M.V. Canameres, J.V. Garcia-Ramos, J.D. Gomez-Varga, C. Domingo, S. Sanchez-Cortes, Ag nanoparticles prepared by laser photoreduction as substrates for in situ surface-enhanced raman scattering analysis of dyes. *Langmuir* **2007**, *23* (9), 5210-5215.
181. J. Neddersen, G. Chumanov, T.M. Cotton, Laser-Ablation of Metals - A New Method for Preparing SERS Active Colloids. *Applied Spectroscopy* **1993**, *47* (12), 1959-1964.
182. J. Kneipp, X.T. Li, M. Sherwood, U. Panne, H. Kneipp, M.I. Stockman, K. Kneipp, Gold nanolenses generated by laser ablation-efficient enhancing structure for surface enhanced Raman scattering analytics and sensing. *Analytical Chemistry* **2008**, *80* (11), 4247-4251.
183. J. Polte, R. Erler, A.F. Thunemann, F. Emmerling, R. Kraehnert, SAXS in combination with a free liquid jet for improved time-resolved in situ studies of the nucleation and growth of nanoparticles. *Chemical Communications* **2010**, *46* (48), 9209-9211.
184. J. Polte, R. Erler, A.F. Thunemann, S. Sokolov, T.T. Ahner, K. Rademann, F. Emmerling, R. Kraehnert, Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles Studied via in situ Small Angle X-ray Scattering at Millisecond Time Resolution. *Acs Nano* **2010**, *4* (2), 1076-1082.
185. J. Polte, X. Tuaeov, M. Wuthschick, A. Fischer, A.F. Thuenemann, K. Rademann, R. Kraehnert, F. Emmerling, Formation Mechanism of Colloidal Silver Nanoparticles: Analogies and Differences to the Growth of Gold Nanoparticles. *Acs Nano* **2012**, *6* (7), 5791-5802.
186. D.L. Van Hyning and C.F. Zukoski, Formation mechanisms and aggregation behavior of borohydride reduced silver particles. *Langmuir* **1998**, *14* (24), 7034-7046.
187. C. Vollmer and C. Janiak, Naked metal nanoparticles from metal carbonyls in ionic liquids: Easy synthesis and stabilization. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255* (17-18), 2039-2057.
188. A. Balanta, C. Godard, C. Claver, Pd nanoparticles for C-C coupling reactions. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (10), 4973-4985.
189. H.S. Schrekker, M.A. Gelesky, M.P. Stracke, C.M.L. Schrekker, G. Machado, S.R. Teixeira, J.C. Rubim, J. Dupont, Disclosure of the imidazolium cation coordination and stabilization mode in ionic liquid stabilized gold(0) nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *316* (1), 189-195.



190. D.B. Zhao, Z.F. Fei, W.H. Ang, P.J. Dyson, A strategy for the synthesis of transition-metal nanoparticles and their transfer between liquid phases. *Small* **2006**, 2 (7), 879-883.
191. M. Iida, C. Baba, M. Inoue, H. Yoshida, E. Taguchi, H. Furusho, Ionic liquids of bis(alkylethylenediamine)silver(I) salts and the formation of silver(0) nanoparticles from the ionic liquid system. *Chemistry-a European Journal* **2008**, 14 (16), 5047-5056.
192. R. Tatumi and H. Fujihara, Remarkably stable gold nanoparticles functionalized with a zwitterionic liquid based on imidazolium sulfonate in a high concentration of aqueous electrolyte and ionic liquid. *Chemical Communications* **2005** (1), 83-85.
193. K.S. Kim, D. Dembereinyamba, H. Lee, Size-selective synthesis of gold and platinum nanoparticles using novel thiol-functionalized ionic liquids. *Langmuir* **2004**, 20 (3), 556-560.
194. T.Y. Kim, W.J. Kim, S.H. Hong, J.E. Kim, K.S. Suh, Ionic-Liquid-Assisted Formation of Silver Nanowires. *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, 48 (21), 3806-3809.
195. Y. Gao, A. Voigt, M. Zhou, K. Sundmacher, Synthesis of single-crystal gold nano- and microprisms using a solvent-reductant-template ionic liquid. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008** (24), 3769-3775.
196. J. Dupont and M.R. Meneghetti, On the stabilisation and surface properties of soluble transition-metal nanoparticles in non-functionalised imidazolium-based ionic liquids. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2013**, 18 (1), 54-60.
197. K.S. Kim, S. Choi, J.H. Cha, S.H. Yeon, H. Lee, Facile one-pot synthesis of gold nanoparticles using alcohol ionic liquids. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16 (14), 1315-1317.
198. K.I. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, T. Torimoto, Single-step synthesis of gold-silver alloy nanoparticles in ionic liquids by a sputter deposition technique. *Chemical Communications* **2008** (6), 691-693.
199. J.M. Zhu, Y.H. Shen, A.J. Xie, L.G. Qiu, Q. Zhang, S.Y. Zhang, Photoinduced synthesis of anisotropic gold nanoparticles in room-temperature ionic liquid. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111 (21), 7629-7633.
200. Y. Wang and H. Yang, Oleic acid as the capping agent in the synthesis of noble metal nanoparticles in imidazolium-based ionic liquids. *Chemical Communications* **2006** (24), 2545-2547.
201. Z.J. Wang, Q.X. Zhang, D. Kuehner, A. Ivaska, L. Niu, Green synthesis of 1-2 nm gold nanoparticles stabilized by amine-terminated ionic liquid and their electrocatalytic activity in oxygen reduction. *Green Chemistry* **2008**, 10 (9), 907-909.

202. G.T. Wei, Z.S. Yang, C.Y. Lee, H.Y. Yang, C.R.C. Wang, Aqueous-organic phase transfer of gold nanoparticles and gold nanorods using an ionic liquid. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (16), 5036-5037.
203. L.S. Ott and R.G. Finke, Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: A critical review of ranking methods and putative stabilizers. *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251* (9-10), 1075-1100.
204. V.I. Parvulescu and C. Hardacre, Catalysis in ionic liquids. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (6), 2615-2665.
205. J.C. Rubim, F.A. Trindade, M.A. Gelesky, R.F. Aroca, J. Dupont, Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy of Tetrafluoroborate 1-n-Butyl-3-methylimidazolium (BMIBF(4)) Ionic Liquid on Silver Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (49), 19670-19675.
206. R.A. Alvarez-Puebla, E. Arceo, P.J.G. Goulet, J.J. Garrido, R.F. Aroca, Role of nanoparticle surface charge in surface-enhanced Raman scattering. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (9), 3787-3792.
207. L.L. Lazarus, C.T. Riche, N. Malmstadt, R.L. Brutchey, Effect of Ionic Liquid Impurities on the Synthesis of Silver Nanoparticles. *Langmuir* **2012**, *28* (45), 15987-15993.
208. M.C. Schlegel, In-situ Untersuchungen von zementgebundenen Baustoffen mittels röntgenographischer Verfahren, *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I*, **2013**, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin.
209. I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, Taschenbuch der Mathematik, **2008**, 7, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main.
210. E. Hecht, Optik, **2005**, 4, Oldenbourg-Verlag, München.
211. R.G. Panari and S.T. Nandibewoor, Kinetics and mechanism of the oxidation of dimedone by alkaline permanganate. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1999**, *29* (9), 1539-1557.
212. M.J. Insausti, F. Mataperez, M.P. Alvarezmacho, Kinetics and Mechanisms of the Oxidation by Permanganate of L-Phenylalanine. *International Journal of Chemical Kinetics* **1991**, *23* (7), 593-605.
213. G.R. Waterbury, A.M. Hayes, D.S. Martin, Kinetics of the Periodate Oxidation of Manganese to Permanganate. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74* (1), 15-20.
214. B.J. Berne and R. Pecora, Dynamic Light Scattering, **1976**, Wiley-Interscience, New York.
215. S.L. Flegler, J.W. Heckman, K.L. Klomparens, Elektronenmikroskopie, **1995**, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

216. L. Antonov, G. Gergov, V. Petrov, M. Kubista, J. Nygren, UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water. *Talanta* **1999**, 49 (1), 99-106.
217. B.A. Al Zaitone and C. Tropea, Evaporation of pure liquid droplets: Comparison of droplet evaporation in an acoustic field versus glass-filament. *Chemical Engineering Science* **2011**, 66 (17), 3914-3921.
218. J. Pauli, M. Grabolle, R. Brehm, M. Spieles, F.M. Hamann, M. Wenzel, I. Hilger, U. Resch-Genger, Suitable Labels for Molecular Imaging - Influence of Dye Structure and Hydrophilicity on the Spectroscopic Properties of IgG Conjugates. *Bioconjugate Chemistry* **2011**, 22 (7), 1298-1308.
219. J. Pauli, R. Brehm, M. Spieles, W.A. Kaiser, I. Hilger, U. Resch-Genger, Novel Fluorophores as Building Blocks for Optical Probes for In Vivo Near Infrared Fluorescence (NIRF) Imaging. *Journal of Fluorescence* **2010**, 20 (3), 681-693.
220. O. Yazdani, M. Irandoust, J.B. Ghasemi, S. Hooshmand, Thermodynamic study of the dimerization equilibrium of methylene blue, methylene green and thiazole orange at various surfactant concentrations and different ionic strengths and in mixed solvents by spectral titration and chemometric analysis. *Dyes and Pigments* **2012**, 92 (3), 1031-1041.
221. J. Ghasemi, A. Niazi, M. Kubista, Thermodynamics study of the dimerization equilibria of rhodamine B and 6G in different ionic strengths by photometric titration and chemometrics method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, 62 (1-3), 649-656.
222. S.R. Mujumdar, R.B. Mujumdar, C.M. Grant, A.S. Waggoner, Cyanine-labeling reagents: Sulfo benzindocyanine succinimidyl esters. *Bioconjugate Chemistry* **1996**, 7 (3), 356-362.
223. C. Würth, J. Pauli, C. Lochmann, M. Spieles, U. Resch-Genger, Integrating Sphere Setup for the Traceable Measurement of Absolute Photoluminescence Quantum Yields in the Near Infrared. *Analytical Chemistry* **2012**, 84 (3), 1345-1352.
224. J.N. Demas and G.A. Crosby, Measurement of Photoluminescence Quantum Yields - Review. *Journal of Physical Chemistry* **1971**, 75 (8), 991-1024.
225. R.W. Berg, M. Deetlefs, K.R. Seddon, I. Shim, J.M. Thompson, Raman and ab Initio Studies of Simple and Binary 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 (40), 19018-19025.
226. H. Weingärtner, Understanding ionic liquids at the molecular level: Facts, problems, and controversies. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47 (4), 654-670.
227. J.S. Torrecilla, T. Rafione, J. Garcia, F. Rodriguez, Effect of relative humidity of air on density, apparent molar volume, viscosity, surface tension, and water content of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2008**, 53 (4), 923-928.

228. M.S. Kelkar, W. Shi, E.J. Maginn, Determining the Accuracy of Classical Force Fields for Ionic Liquids: Atomistic Simulation of the Thermodynamic and Transport Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate ([emim][EtSO<sub>4</sub>]) and Its Mixtures with Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 47 (23), 9115-9126.
229. P. Navarro, M. Larriba, S. Garcia, J. Garcia, F. Rodriguez, Physical Properties of Binary and Ternary Mixtures of 2-Propanol, Water, and 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2012**, 57 (4), 1165-1173.
230. A.B. Pereiro, P. Verdia, E. Tojo, A. Rodriguez, Physical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate as a function of temperature. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2007**, 52 (2), 377-380.
231. L.I.N. Tome, P.J. Carvalho, M.G. Freire, I.M. Marrucho, I.M.A. Fonseca, A.G.M. Ferreira, J.A.P. Coutinho, R.L. Gardas, Measurements and Correlation of High-Pressure Densities of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2008**, 53 (8), 1914-1921.
232. A.C. MacMillan, T.M. McIntire, J.A. Freitas, D.J. Tobias, S.A. Nizkorodov, Interaction of Water Vapor with the Surfaces of Imidazolium-Based Ionic Liquid Nanoparticles and Thin Films. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116 (36), 11255-11265.
233. Y. Jeon, J. Sung, D. Kim, C. Seo, H. Cheong, Y. Ouchi, R. Wawa, H.O. Hamaguchi, Structural change of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate plus water mixtures studied by infrared vibrational Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112 (3), 923-928.
234. R.W. Berg, Raman spectroscopy and ab-initio model calculations on ionic liquids. *Monatshefte fuer Chemie* **2007**, 138 (11), 1045-1075.
235. H. Katayanagi, S. Hayashi, H.O. Hamaguchi, K. Nishikawa, Structure of an ionic liquid, 1-n-butyl-3-methylimidazolium iodide, studied by wide-angle X-ray scattering and Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **2004**, 392 (4-6), 460-464.
236. N.R. Dhumal, H.J. Kim, J. Kiefer, Electronic Structure and Normal Vibrations of the 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate Ion Pair. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, 115 (15), 3551-3558.
237. W.R. Fawcett and A.A. Kloss, Solvent-induced frequency shifts in the infrared spectrum of dimethyl sulfoxide in organic solvents. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100 (6), 2019-2024.
238. M.J.F. Gaussian 03, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E.

- Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
239. K. Noack, A. Leipertz, J. Kiefer, Molecular interactions and macroscopic effects in binary mixtures of an imidazolium ionic liquid with water, methanol, and ethanol. *Journal of Molecular Structure* **2012**, *1018*, 45-53.
  240. Y. Umebayashi, T. Fujimori, T. Sukizaki, M. Asada, K. Fujii, R. Kanzaki, S. Ishiguro, Evidence of conformational equilibrium of 1-ethyl-3-methylimidazolium in its ionic liquid salts: Raman spectroscopic study and quantum chemical calculations. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109* (40), 8976-8982.
  241. J. Grondin, J.C. Lassegues, D. Cavagnat, T. Buffeteau, P. Johansson, R. Holomb, Revisited vibrational assignments of imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Raman Spectroscopy* **2011**, *42* (4), 733-743.
  242. M.C.C. Ribeiro, High Viscosity of Imidazolium Ionic Liquids with the Hydrogen Sulfate Anion: A Raman Spectroscopy Study. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116* (24), 7281-7290.
  243. J.C. Lassegues, J. Grondin, D. Cavagnat, P. Johansson, New Interpretation of the CH Stretching Vibrations in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113* (23), 6419-6421.
  244. T.I. Yacovitch, T. Wende, L. Jiang, N. Heine, G. Meijer, D.M. Neumark, K.R. Asmis, Infrared Spectroscopy of Hydrated Bisulfate Anion Clusters:  $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{O})_{1-16}$ . *Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2* (17), 2135-2140.
  245. G.E. Walrafen, W.H. Yang, Y.C. Chu, High-temperature Raman investigation of concentrated sulfuric acid mixtures: Measurement of H-bond Delta H values between  $\text{H}_3\text{O}^+$  or  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  and  $\text{HSO}_4^-$ . *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106* (43), 10162-10173.
  246. T. Takamuku, Y. Kyoshoin, T. Shimomura, S. Kittaka, T. Yamaguchi, Effect of Water on Structure of Hydrophilic Imidazolium-Based Ionic Liquid. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (31), 10817-10824.
  247. Y. Gao, L.Q. Zhang, Y. Wang, H.R. Li, Probing Electron Density of H-Bonding between Cation-Anion of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Different Anions by Vibrational Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114* (8), 2828-2833.
  248. V. Aleksa, J. Kausteklis, V. Klimavicius, Z. Gdaniec, V. Balevicius, Raman and NMR spectroscopy study of liquid crystalline ionogel phase in ionic liquid/ $\text{H}_2\text{O}$  mixtures: The states of water. *Journal of Molecular Structure* **2011**, *993* (1-3), 91-96.

249. B. Fazio, A. Triolo, G. Di Marco, Local organization of water and its effect on the structural heterogeneities in room-temperature ionic liquid/H<sub>2</sub>O mixtures. *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, 39 (2), 233-237.
250. A. Dominguez-Vidal, N. Kaun, M.J. Ayora-Canada, B. Lendl, Probing intermolecular interactions in water/ionic liquid mixtures by far-infrared spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111 (17), 4446-4452.
251. K. Fumino, T. Peppel, M. Geppert-Rybczynska, D.H. Zaitsau, J.K. Lehmann, S.P. Verevkin, M. Kockerling, R. Ludwig, The influence of hydrogen bonding on the physical properties of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13 (31), 14064-14075.
252. E. Papadopoulou and S.E.J. Bell, Structure of Adenine on Metal Nanoparticles: pH Equilibria and Formation of Ag<sup>+</sup> Complexes Detected by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114 (51), 22644-22651.
253. M. Muniz-Miranda, C. Gellini, M. Pagliai, M. Innocenti, P.R. Salvi, V. Schettino, SERS and Computational Studies on MicroRNA Chains Adsorbed on Silver Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114 (32), 13730-13735.
254. J. Kundu, O. Neumann, B.G. Janesko, D. Zhang, S. Lal, A. Barhoumi, G.E. Scuseria, N.J. Halas, Adenine and Adenosine Monophosphate (AMP) Gold Binding Interactions Studied by Surface-Enhanced Raman and Infrared Spectroscopies. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113 (32), 14390-14397.
255. D.L. Van Hyning, W.G. Klemperer, C.F. Zukoski, Silver nanoparticle formation: Predictions and verification of the aggregative growth model. *Langmuir* **2001**, 17 (11), 3128-3135.
256. V.K. Lamer and R.H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72 (11), 4847-4854.
257. G. Bengtsson, S. Frønaeus, L. Bengtsson-Kloo, The kinetics and mechanism of oxidation of hydroxylamine by iron(III). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002** (12), 2548-2552.
258. E. Tijerino, S. Basu, R. Kumar, Nanoparticle agglomeration in an evaporating levitated droplet for different acoustic amplitudes. *Journal of Applied Physics* **2013**, 113 (3), 034307.
259. M.C.S. Pierre, P.M. Mackie, M. Roca, A.J. Haes, Correlating Molecular Surface Coverage and Solution-Phase Nanoparticle Concentration to Surface-Enhanced Raman Scattering Intensities. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115 (38), 18511-18517.
260. S. Basu, S. Jana, S. Pande, T. Pal, Interaction of DNA bases with silver nanoparticles: Assembly quantified through SPRS and SERS. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 321 (2), 288-293.

261. M.V. Canamares, J.V. Garcia-Ramos, J.D. Gomez-Varga, C. Domingo, S. Sanchez-Cortes, Comparative study of the morphology, aggregation, adherence to glass, and surface-enhanced Raman scattering activity of silver nanoparticles prepared by chemical reduction of Ag<sup>+</sup> using citrate and hydroxylamine. *Langmuir* **2005**, *21* (18), 8546-8553.
262. K. Kneipp, H. Kneipp, R. Manoharan, E.B. Hanlon, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld, Extremely large enhancement factors in surface-enhanced Raman scattering for molecules on colloidal gold clusters. *Applied Spectroscopy* **1998**, *52* (12), 1493-1497.
263. R. Huang, L.-B. Zhao, D.-Y. Wu, Z.-Q. Tian, Tautomerization, Solvent Effect and Binding Interaction on Vibrational Spectra of Adenine-Ag<sup>+</sup> Complexes on Silver Surfaces: A DFT Study. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (28), 13739-13750.
264. J.A. Peck, C.D. Tait, B.I. Swanson, G.E. Brown, Speciation of Aqueous Gold(III) Chlorides from Ultraviolet Visible Absorption and Raman/Resonance Raman Spectroscopies. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **1991**, *55* (3), 671-676.
265. D.A. Carter, J.E. Pemberton, K.J. Woelfel, Orientation of 1- and 2-methylimidazole on silver electrodes determined with surface-enhanced Raman scattering. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (49), 9870-9880.
266. M.S. Wickleder, Hg<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Synthesis, crystal structure, thermal behavior, and vibrational spectroscopy. *Zeitschrift fuer Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2002**, *628* (8), 1848-1852.
267. E. Torralba-Calleja, J. Skinner, D. Gutierrez-Tauste, CO<sub>2</sub> Capture in Ionic Liquids: A Review of Solubilities and Experimental Methods. *Journal of Chemistry* **2013**, 473584.

## Veröffentlichungen

### Zeitschriftenbeiträge

J. Schenk, L. Tröbs, F. Emmerling, J. Kneipp, U. Panne, M. Albrecht, Simultaneous UV/Vis spectroscopy and surface enhanced Raman scattering of nanoparticle formation and aggregation in levitated droplets, *Analytical Methods*, **2012**, 4, 1252-1258

J. Schenk, U. Panne, M. Albrecht, Interaction of Levitated Ionic Liquid Droplets with Water, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2012**, 116, 14171-14177

J. Schenk, M. Grabolle, U. Resch-Genger, U. Panne, M. Albrecht, Dye aggregation and relative photoluminescence quantum yields in acoustically levitated droplets, *Talanta*, in Vorbereitung

### Vorträge

J. Schenk, F. Emmerling, J. Kneipp, U. Panne, M. Albrecht, Simultane Raman- und UV/Vis-Spektroskopie an levitierten Tropfen als Mikroreaktoren, 6. *Interdisziplinäres Doktorandentreffen*, Berlin, D, **2012**

### Poster

J. Schenk, M. Albrecht, F. Emmerling, J. Kneipp, U. Panne, Simultaneous Surface Enhanced Raman Scattering and UV/Vis Spectroscopy on Levitated Silver Nanoparticles, *Anakon*, Zürich, CH, **2011**

J. Schenk, M. Albrecht, F. Emmerling, J. Kneipp, U. Panne, Simultaneous Surface Enhanced Raman Scattering and UV/Vis Spectroscopy on Levitated Silver Nanoparticles, *Tag der Chemie*, Berlin, D, **2011**

J. Schenk, U. Panne, M. Albrecht, Levitated Ionic Liquids as Containerless Microreactors, *111. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V.*, Leipzig, D, **2012**



## **Selbständigkeitserklärung**

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst habe. Es wurden nur die in der Arbeit angegebene Literatur und Hilfsmittel verwendet.

Berlin, den

Jonas Schenk